MAY 1 1929

1929 · NEUE FOLGE · BAND 121 · HEFT 7—9

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 13b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im April 1929

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.
Kurt Heller: Zur Kenntnis der Arylamide aromatischer Carbon- und Sulfosäuren 193

Mitteilung aus dem Laboratorium der schwedischen Handelshochschule in Helsingfors.
A. M. Nordström: Untersuchung des finnischen Fichtenharzbalsams 204

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.
Josef Zehenter, Hans Bohunek und Eduard Nowotny: Zur Kenntnis der Metaoxytolylsulfone und der Metakresolsulfosäuren 223

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.
D. Vorländer und Kurt Gieseler: p-Methoxyzimtaldehyd und p-Methoxy-5-phenylpentadienal-1 237
D. Vorländer und Kurt Gieseler: p-Methoxycinnamylidenessigsäure 247

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.
F. Mauthner: Die Synthese des Acetosyringons 255
F. Mauthner: Untersuchungen über die γ-Resorcylsäure 259

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.
R. Stollé und W. Badstübner: Über einige Naphtho-4,5-thiazol-1,2-(naphth-i-thiazol-1,2)-abkömmlinge 266

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.
Gustav Heller: Notiz über cyclische N-Oxy- und N-Oxoverbindungen 269

Mitteilungen aus dem Chem. Laboratorium der landwirtschaftl. Fachabt. der Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd.
Alfred Eckert: Über Reduktionsprodukte des 1, 1'-Dianthrachinonyl 273
Alfred Eckert: Notiz über das Rubicen 278

Mitteilungen aus den Chem. Laboratorien der landwirtschaftl. Fachabt. der Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd und des Deutschen Staatsrealgymnasiums in Rumburg.
Alfred Eckert und Max Klinger: Über Poly-Jod-Anthrachinone 281

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag

Zur Kenntnis der Arylamide aromatischer Carbon- und Sulfosäuren

Von **Kurt Heller**

(Eingegangen am 18. Dezember 1928)

Das Bestreben, Reagenzien für die anorganische Analyse zu erhalten, führte zur Darstellung der hier beschriebenen Stoffe. Als Ausgangssubstanzen dienten hauptsächlich Säurechloride und Amine. Die erhaltenen Arylamide der aromatischen Säuren wurden, soweit sie Nitrogruppen enthielten, reduziert und aus den entsprechenden Amino- bzw. Azoverbindungen durch Kondensation der Hydrazinchlorhydrate mit Acet- bzw. Benzoylessigester Pyrazolone erhalten. Später zeigte sich, daß viele der hergestellten Arylamide und Pyrazolone sehr schön mit Diazokörpern zu in Alkali unlöslichen Farbstoffen kuppeln.

Experimenteller Teil

(Mit **Heinrich Sturm**)

Sulfarylamide

Ihre Darstellung erfolgt aus Säurechloriden und Arylamiden derart, daß diese, in Anlehnung an die Vorschriften von Frederice Reverdin und Pierre Crepieux[1]), unter Zusatz des zur Neutralisation nötigen Äquivalentgewichtes an Soda in Gegenwart eines Überschusses von Toluol, Xylol oder Solventnaphtha auf dem Wasserbade unter Rühren erhitzt werden. Das Kondensationsprodukt befreit man durch Wasserdampfdestillation des Carbonat-alkalischen Gemisches von

[1]) Ber. 34, 2992 (1901).

Kohlenwasserstoff und dem unveränderten Arylamid. Die Hauptmenge des Sulfarylamids krystallisiert gewöhnlich beim Erkalten aus, der Rest kann durch Neutralisation mit Salzsäure gefällt werden. Lösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure gestatten eine weitere Reinigung.

Zur Reduktion von Nitroprodukten werden in Anlehnung an die Angaben von H. Rupe und A. Braun[1]) 25 g Ferrum reductum mit 100 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig zur Einleitung der Reaktion auf dem Wasserbade 15 Minuten erhitzt, in dieses Reaktionsgemisch 15 g des mit Wasser aufgeschlämmten Nitroproduktes allmählich eingetragen und unter Rühren 3 bis 4 Stunden am Wasserbade erwärmt. Die in Wasser meist schwer löslichen Anilide können gewöhnlich durch Lösen in Kalilauge und Neutralisation des Filtrats mit Salzsäure isoliert werden. Die Ausbeuten der nach diesem Verfahren erhaltenen Nitrokörper sind im Mittel 90%, die der Aminoprodukte etwa 80% bezogen auf die Nitrokörper.

Amino-naphthalin-sulfanilide,
($H_2N.C_{10}H_6.SO_2.HN.C_6H_5$)

Die nach den Angaben von Erdmann und Suevern[2]) hergestellten 1,5-, 1,8-, 1,6- und 1,7-Nitronaphthalinsulfochloride wurden durch Verreiben mit 2 Mol Anilin in die Anilide verwandelt.[2])

1,5-Aminonaphthalinsulfanilid. Das 1,5-Nitronaphthalinsulfanilid konnte bisher nicht krystallisiert erhalten werden. Es wurde daher die gewonnene hellbraune Masse zu 1,5-Aminonaphthalinsulfanilid reduziert, das aus Benzol in hellgelben Blättchen vom Schmp. 171° krystallisiert.

9,140 mg gaben 0,780 ccm N bei 22° und 744 mm.
Ber. 9,40% N. Gef. 9,67% N.

Das 1,8-Aminonaphthalinsulfanilid wird in Äther gelöst, wobei das schwer lösliche Nitroprodukt im Rückstande bleibt. Beim Abdunsten des Äthers bleiben gelbe Nadeln, welche durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser ge-

---

[1]) Ber. **34**, 3522 (1901).
[2]) Ann. Chem. **275**, 230—256 (1893).

reinigt werden. Das Anilid ist schwer löslich in verdünnter Salzsäure und schmilzt bei 139—140°.

3,197 mg gaben 0,268 ccm N bei 23° und 744 mm.
Ber. 9,40% N. Gef. 9,46% N.

1,6-Aminonaphthalinsulfanilid läßt sich aus Wasser umkrystallisieren. Es bildet feine Nädelchen vom Schmp. 127 bis 128°.

6,022 mg gaben 0,491 ccm N bei 19° und 749 mm.
Ber. 9,40% N. Gef. 9,39% N.

1,7-Aminonaphthalinsulfanilid, erhalten durch Reduktion des entsprechenden Nitroproduktes, krystallisiert aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 146—147°.

3,700 mg gaben 0,308 ccm N bei 22° und 746 mm.
Ber. 9,40% N. Gef. 9,46% N.

1,4-Aminonaphthalinsulfanilid wird aus 7 g 1,4-Acetylnaphthionsäureanilid[1]) durch 3stündiges Kochen mit 60 ccm n/2-alkoholischer Kalilauge gewonnen. Der Rückstand wird nach dem Abdestillieren des Alkohols in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Salzsäure neutralisiert. Es entsteht ein flockiger Niederschlag, aus welchem durch Umkrystallisation aus 50prozent. Alkohol das reine 1,4-Aminonaphthalinsulfanilid erhalten wird. Es schmilzt bei 190°.

6,524 mg gaben 0,546 ccm N bei 20° und 745 mm.
Ber. 9,40% N. Gef. 9,56% N.

o-Amino-p-toluolsulfo-p'-toluid ($H_2N.CH_3.C_6H_3.SO_2.HN.C_6H_4.CH_3$) erhalten aus o-Nitro-p-toluolsulfo-p'-toluid[2]), ist löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Ligroin. Es schmilzt aus Alkohol umkrystallisiert bei 128°.

3,989 mg gaben 0,357 ccm N bei 20° und 748 mm.
Ber. 10,14% N. Gef. 10,26% N.

o-Amino-p-toluolsulfo-o'-toluid wird auf die gleiche Weise wie das entsprechende p'-Toluid durch Reduktion des Nitroproduktes[2]) gewonnen. Löslichkeit und Krystallform sind die der vorher beschriebenen Substanz. Der Schmelzpunkt liegt bei 148°.

---

[1]) Schröter, Ber. **39**, 1559 (1906).
[2]) F. Reverdin, Ber. **34**, 3000 (1901).

2,923 mg gaben 0,262 ccm N bei 21° und 742 mm.
Ber. 10,14% N. Gef. 10,16% N.

o-Nitro-p-toluolsulfo-o'-anisidid, ($O_2N.CH_3.C_6H_3.SO_2.HN.C_6H_4.OCH_3$), wird durch Kondensation von einem Mol o-Nitro-p-toluolsulfochlorid mit einem Mol o-Anisidin erhalten. Es krystallisiert aus Alkohol und Eisessig in gelben Nadeln, welche bei 135° schmelzen.

3,276 mg gaben 0,251 ccm N bei 27° und 742 mm.
Ber. 8,69% N. Gef. 8,50% N.

o-Amino-p-toluolsulfo-o'-anisidid läßt sich durch Umkrystallisieren aus Eisessig bequem reinigen. Man erhält es in schönen farblosen Nadeln vom Schmp. 128°.

3,409 mg gaben 0,285 ccm N bei 20° und 748 mm.
Ber. 9,58% N. Gef. 9,59% N.

Naphtholsulfanilide

Die Darstellung der 2,6- und 1,5-Acetylnaphtholsulfochloride gelingt auf die gleiche Weise wie die von 1,2-Acetylnaphtholsulfochlorid nach Anschütz.[1])

Das 2,6-Acetylnaphtholsulfochlorid, ($CH_3.COO.C_{10}H_6.SO_2.Cl$) krystallisiert aus Chloroform und Ligroin in Nadeln vom Schmp. 107°.

7,861 mg gaben 3,972 mg AgCl.[2])
Ber. 12,46% Cl. Gef. 12,50% Cl.

8,762 mg gaben 7,017 mg $BaSO_4$.[2])
Ber. 11,27% S. Gef. 11,00% S.

1,5-Acetylnaphtholsulfochlorid krystallisiert aus Chloroform und Ligroin in Nadeln vom Schmp. 129°.

4,257 mg gaben 2,168 mg AgCl.[2])
Ber. 12,46% Cl. Gef. 12,31% Cl.

Das 2,6-Acetylnaphtholsulfochlorid ergibt bei Behandlung mit Anilin nach den Angaben von Anschütz (a. a. O.) bei leicht erfolgender Abspaltung der Acetylgruppe das schon von Zinke[3]) hergestellte 2,6-Naphtholsulfanilid, ($OH.C_{10}H_6.SO_2.HN.C_6H_5$), vom Schmp. 104°.

6,050 mg gaben 0,247 ccm N bei 21° und 749 mm.
Ber. 4,68% N. Gef. 4,67% N.

---

[1]) Ann. **415**, 91 (1918).
[2]) Z. f. analyt. Chemie **71**, 117 (1927). [3]) Ber. **51**, 355 (1918).

Das 1,5-Naphtholsulfanilid, das auf die gleiche Weise wie das 2,6-Naphtholsulfanilid erhalten wird, krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in kleinen, meist sternförmig angeordneten Nädelchen vom Schmp. 200°.

9,276 mg gaben bei 0,382 ccm N 23° und 748 mm.
Ber. 4,68% N. Gef. 4,67% N.

Carbonsäureanilide

Eine ziemlich allgemein anwendbare Darstellungsmethode von Carbonsäureaniliden hat Schöpff[1]) beschrieben, indem er Säure und Arylamid im Molverhältnis zusammenschmilzt und und Phosphor-tri-chlorid zufügt. Eine bedeutende Verbesserung dieser Methode erzielt man durch Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels (Toluol, Xylol, Solventnaphtha[2]) und tropfenweise Zugabe von Phosphortrichlorid bei Siedehitze unter Rühren. Nach 3stündigem Erhitzen wird das Reaktionsprodukt mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Die Reduktion der Nitrokörper zu Aminen erfolgt, wie bei den Sulfaniliden bereits angegeben wurde. Die meisten Aminokörper können durch heißes Wasser aus dem Reaktionsgemisch isoliert und durch Umkrystallisation aus demselben Lösungsmittel gereinigt werden.

o-Chlorbenzoyl-p'-phenylendiamin, ($Cl.C_6H_4.CO.HN.C_6H_4.NH_2$). Das von Hübner[3]) erhaltene, nach den Angaben des D.R.P. Nr. 293 897 dargestellte o-Chlorbenzoyl-p-nitranilid ergibt bei der Reduktion — aus Wasser umkrystallisiert — schmutzigviolette Nadeln vom Schmelzp. 153°, die bisher nicht entfärbt werden konnten. Die Stickstoffwerte sind im Mittel um 1% zu tief.

p-Nitrobenzoyl-o'-chloranilid, ($O_2N.C_6H_4.CO.HN.C_6H_4.Cl$), erhält man aus o-Chloranilin und p-Nitrobenzoesäure in Nadeln, die aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiert bei 160° schmelzen.

3,638 mg gaben 0,318 ccm N bei 16° und 738 mm.
Ber. 10,14% N. Gef. 10,03% N.

---

[1]) Ber. 25, 2744 (1892).
[2]) D.R.P. Nr. 264 527 und 293 897.
[3]) Ann. 222, 194 (1883).

Das p-Aminobenzoyl-o'-chloranilid ist ein farbloses leichtes Pulver vom Schmp. 145°. Es wurde aus dem entsprechenden Nitrokörper durch Reduktion mit Natriumhydrosulfit in Anlehnung an die Vorschrift von J. Aloy und Rabaut[1]) gewonnen.

5,391 mg gaben 0,523 ccm N bei 16° und 743 mm.
Ber. 11,36% N. Gef. 11,20% N.

2,3-Amino-naphthoesäure-arylamide

Diese Substanzen werden aus den Oxykörpern nach den Angaben über die Darstellung von 2,3-Aminonaphthoesäure aus Oxynaphthoesäure[2]) erhalten.

2,3-Aminonaphthoesäureanilid, ($H_2N.C_{10}H_6.CO.HN.C_6H_5$) aus 2,3-Oxynaphthoesäureanilid ist in Ammoniak und verdünntem Alkohol löslich. Es schmilzt bei 192°.

7,153 mg gaben 0,658 ccm N bei 18° und 743 mm.
Ber. 10,69% N. Gef. 10,55% N.

2,3-Aminonaphthoesäure-2'-naphthylamid, ($H_2N.C_{10}H_6.CO.HN.C_{10}H_7$), bildet ein gelbliches, in Alkohol und Eisessig lösliches Pulver. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt es bei 110°. Es wird aus 2,3-Oxynaphthoesäure-2'-naphthylamid erhalten.[3])

6,543 mg gaben 0,501 ccm N bei 17° und 742 mm.
Ber. 8,97% N. Gef. 8,80% N.

Hydrazinchlorhydrate und Pyrazolone

Die meisten Säureanilide mit freien Aminogruppen werden über den Azokörper in das Hydrazinchlorhydrat übergeführt und dieses mit Acet- oder Benzoylessigester zu Pyrazolonen kondensiert. Zum Beispiel werden 8,4 g Aminobenzoesäureanilid mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure uud wenig Wasser zu einem ganz gleichmäßigen feinen Brei verrieben, dieser mit Wasser auf etwa $^1/_2$ Liter verdünnt und mit einer Lösung von 3,5 g Natriumnitrit in wenig Wasser bei Zimmertemperatur unter Eiszusatz diazotiert. Die den Azokörper zum Teil abscheidende Mischung bleibt eine Stunde stehen, dann wird sie in eine stark

[1]) Bull. Soc. Chim. **33**, 654 (1905).
[2]) Schw. Patent Nr. 115 937.
[3]) D.R.P. Nr. 264 527.

alkalische Lösung von 15 g Natriumpyrosulfit (etwa 200 ccm) oder der entsprechenden Menge alkalisch gemachter Natriumbisulfitlösung eingegossen, wobei darauf zu achten ist, daß die Flüssigkeit stets deutlich alkalisch auf Phenolphthaleinpapier reagiert; die Temperatur wird durch Eiszusatz auf 10—15° gehalten. Bei 1—2stündigem Stehen fällt ein Teil des Azokörpers aus. Die Abscheidung vervollständigt man durch Zusatz von Salzsäure und filtriert den Azokörper ab. Zu seiner Überführung in das Hydrazinchlorhydrat wird er mit 100 ccm Eisessig übergossen, aufgekocht und mit Wasser verdünnt, wobei größtenteils Lösung eintritt. Mit Salzsäure und Zinkstaub wird bis zur Entfärbung der Lösung reduziert, diese dabei etwa auf die Hälfte eingedampft und filtriert. Durch Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Hydrazinchlorhydrat feinpulverig ab. Nach eintägigem Stehen wird filtriert und getrocknet. Die weitere Reinigung ist mit großen Verlusten an Substanz verbunden.

Zur Darstellung des Methylpyrazolons werden 2,5 g des Hydrazinchlorhydrates, 2,4 g entwässertes Natriumacetat und 10 ccm Eisessig bis zum Kochen erhitzt, mit 1,8 g frisch destilliertem Acetessigester versetzt, einige Minuten bis zur Lösung erwärmt und dann stehen gelasen. Das Pyrazolon scheidet sich dabei in kleinen Krystallen ab, die abgesaugt und zuerst mit wenig Eisessig, dann mit verdünnter Essigsäure gewaschen werden.

Die Hydrazinchlorhydrate lösen sich größtenteils in Alkohol und verdünntem Eisessig, woraus sie auch umkrystallisiert werden. Die Pyrazolone lösen sich in Alkohol und Eisessig leicht. Zu ihrer Reinigung werden sie in 2n-Kalilauge gelöst und mit 2n-Salzsäure aus ihrer Lösung abgeschieden. Die erreichten Ausbeuten betragen im Mittel 80—95 %, bezogen auf das Hydrazinchlorhydrat.

Das Methylpyrazolon aus o-Amino-p-toluolsulfo-o'-toluid, $(CH_3.C_3H_2N_2O).CH_3.C_6H_3.SO_2.HN.C_6H_4.CH_3$, ist ein krystallines hellbraunes Pulver vom Schmp. 116° (aus verdünntem Eisessig).

6,021 mg gaben 0,600 ccm N bei 15° und 740 mm.

Ber. 11,77 % N. Gef. 11,50 % N.

Das Hydrazinchlorhydrat löst sich in verdünntem Methylalkohol und fällt auf Zusatz von Salzsäure in Blättchen aus. Schmp. 199°.

3,126 mg gaben 0,354 ccm N bei 21° und 742 mm.
Ber. 12,83% N. Gef. 12,84% N.

Das Methylpyrazolon aus o-Amino-p-toluolsulfo-p'-toluid ist ein krystallines rotbraunes Pulver vom Schmelzpunkt 129° (aus verdünntem Eisessig).

4,890 mg gaben 0,483 ccm N bei 17° und 740 mm.
Ber. 11,77% N. Gef. 11,32% N.

Das Hydrazinchlorhydrat schmilzt bei 168°.

Pyrazolone aus p-Toluolsulfo-m'-phenylendiamin.[1])

Das Hydrazinchlorhydrat schmilzt bei 179—180°.

3,689 mg gaben 0,428 ccm N bei 17° und 736 mm.
Ber. 13,40% N. Gef. 13,23%.

Das Methylpyrazolon, $CH_3.C_6H_4.SO_2.HN.C_6H_4.(C_3H_2N_2O.CH_3)$, schmilzt, aus verdünntem Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert, bei 147°.

5,893 mg gaben 0,619 ccm N bei 17° und 736 mm.
Ber. 12,26% N. Gef. 11,97% N.

Das Phenylpyrazolon, $CH_3.C_6H_4.SO_2.HN.C_6H_4.(C_3H_2N_2O.C_6H_5)$, ist ein braunes Pulver vom Schmp. 168°.

7,769 mg gaben 0,692 ccm N bei 18° und 736 mm.
Ber. 10,37% N. Gef. 10,12% N.

Das Methylpyrazolon aus o-Amino-p-toluol-sulfo-o'-anisidid, $(C_3H_2N_2O.CH_3).CH_3.C_6H_3SO_2.HN.C_6H_4.OCH_3$, bildet weiße Krystalle vom Schmp. 118° (aus verdünntem Alkohol).

5,121 mg gaben 0,481 ccm N bei 18° und 740 mm.
Ber. 11,26% N. Gef. 10,72% N.

Das Hydrazinchlorhydrat schmilzt bei 196°.

Das Methylpyrazolon aus p-Aminobenzanilid[2]), $(C_3H_2N_2O.CH_3).C_6H_4.CO.HN.C_6H_5$, bildet farblose Krystalle vom Schmp. 271° (aus Alkohol und Eisessig).

---

[1]) Gilbert, Thomas, Morgan u. Micklethwait, Journ. Chem. Soc. London 89, 1289 (1906).

[2]) D.R.P. Nr. 81152.

4,623 mg gaben 0,552 ccm N bei 10° und 744 mm.
Ber. 14,33% N. Gef. 14,10% N.

Ausfärbungen auf Baumwolle.

Entwickler	Farbe
Echtschwarz LB-Base	Rostbraun
Echtblausalz	Naphtholrot

Das Hydrazinchlorhydrat schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert, bei 235°.

Pyrazolone aus p-Benzoylphenylendiamin[1])

Das Hydrazinchlorhydrat bildet ein weißes Pulver vom Schmp. 273°.

Das Methylpyrazolon, $C_6H_5.CO.HN.C_6H_4.(C_3H_2N_2O.CH_3)$, schmilzt bei 233° (aus verdünntem Eisessig).

3,749 mg gaben 0,460 ccm N bei 16° und 744 mm.
Ber. 14,33% N. Gef. 14,19% N.

Ausfärbungen auf Baumwolle.

Entwickler	Farbe
Echtschwarz LB-Base	Lichtrostbraun
Echtblausalz	Hochrot

Das Phenylpyrazolon schmilzt bei 268° (aus 50prozent. Alkohol).

7,204 mg gaben 0,723 ccm N bei 15° und 744 mm.
Ber. 11,83% N. Gef. 11,64% N.

Ausfärbungen auf Baumwolle.

Entwickler	Farbe
Echtschwarz LB-Base	Mitteldrapp
Echtblausalz	Mittelfraise

Pyrazolone aus p-Aminobenzoyl-o'-chloranilid.

Das Hydrazinchlorhydrat stellt ein rosa gefärbtes Pulver vom Schmp. 180° dar.

Das Methylpyrazolon, $(C_3H_2N_2O.CH_3).C_6H_4.CO.HN.C_6H_4.Cl$, ist ein farbloses Pulver vom Schmp. 231° (aus Eisessig).

5,413 mg gaben 0,592 ccm N bei 15° und 744 mm.
Ber. 12,85% N. Gef. 12,69% N.

0,3521 g gaben 0,1519 g AgCl (nach Liebig).
Ber. 10,84% Cl. Gef. 10,67% Cl.

---

[1]) Hübner, Ann. Chem. 208, 295 (1881).

Ausfärbungen auf Baumwolle.

Entwickler	Farbe
Echtschwarz LB-Base	Dunkeldrapp
Echtblausalz	Helldrapp

Das Phenylpyrazolon schmilzt, aus 2n-Essigsäure umkrystallisiert, bei 238°.

Pyrazolone aus 2,3-Aminonaphthoesäureanilid.

Das Hydrazinchlorhydrat ist ein gelbliches Pulver, das bei 110° schmilzt.

Das Methylpyrazolon, $(C_3H_2N_2O.CH_3).C_{10}H_6.CO.HN.C_6H_5$, schmilzt, aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert, bei 179°.

5,371 mg gaben 0,544 ccm N bei 9° und 744 mm.
Ber. 12,24% N. Gef. 12,00% N.

Ausfärbungen auf Baumwolle.

Entwickler	Farbe
Echtschwarz LB-Base	Dunkelstahlblau
Echtblausalz	Kornblumenblau
Echtrot KB-Base	Dunkellachs

Das Phenylpyrazolon ist ein gelbliches Pulver vom Schmp. 186°.

4,193 mg gaben 0,378 ccm N bei 14° und 744 mm.
Ber. 10,37% N. Gef. 10,50% N.

Pyrazolone aus 2,3-Aminonaphthoesäure-2′-naphthylamid

Das Hydrazinchlorhydrat schmilzt bei 145°.

Das Methylpyrazolon, $(C_3H_2N_2O.CH_3).C_{10}H_6.CO.HN.C_{10}H_7$, ist unlöslich in Kalilauge und läßt sich aus Alkohol, Eisessig und Chlorbenzol umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 129°.

4,273 mg gaben 0,400 ccm N bei 18° und 742 mm.
Ber. 10,68% N. Gef. 10,72% N.

Das Phenylpyrazolon schmilzt bei 155° (aus verdünntem Eisessig.)

5,714 mg gaben 0,457 ccm N bei 12° und 742 mm.
Ber. 9,23% N. Gef. 9,35% N.

Pyrazolone aus 2,3-Oxynaphthoesäure-nitraniliden, ($OH.C_{10}H_6.CO.HN.C_6H_4.NO_2$)

Es gelang unter den bisher angewandten Bedingungen nicht, das p- und m-Nitranilid der 2,3-Oxynaphthoesäure zu Aminokörpern zu reduzieren. Die entsprechenden Hydrazinchlorhydrate konnten aber direkt über die Azoxykörper[1]) dargestellt werden.

Pyrazolone aus dem p-Nitranilid

Das Hydrazinchlorhydrat zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 295°. Es ist aus Chlorbenzol umkrystallisierbar.

Das Methylpyrazolon, $OH.C_{10}H_6.CO.HN.C_6H_4.(C_3H_2N_2O.CH_3)$, stellt ein braunes Pulver dar, welches sich bei 310° zersetzt. Es krystallisiert aus Alkohol und Essigsäure.

6,525 mg gaben 0,692 ccm N bei 17° und 737 mm.
Ber. 11,71% N. Gef. 12,10% N.

Das Phenylpyrazolon krystallisiert aus Alkohol in Nadeln. Zersetzung bei 195°.

5,162 mg gaben 0,439 ccm N bei 17° und 737 mm.
Ber. 9,98% N. Gef. 9,71% N.

Pyrazolone aus dem m-Nitranilid

Das Hydrazinchlorhydrat wird als gelbbraunes Pulver vom Schmp. 175° erhalten.

Das Methylpyrazolon schmilzt bei 203—205°.

5,275 mg gaben 0,550 ccm N bei 16° und 740 mm.
Ber. 11,71% N. Gef. 11,99% N.

Das Phenylpyrazolon ist ein rotbraunes krystallinisches Pulver und schmilzt bei 194° (aus Essigsäure).

Die vorstehend beschriebenen Substanzen waren zum Teil nicht absolut rein.

---

[1]) D.R.P. Nr. 264527 und 424217.

Mitteilung aus dem Laboratorium der schwedischen Handelshochschule in Helsingfors

Untersuchung des finnischen Fichtenharzbalsams[1])

Von **A. M. Nordström**

(Eingegangen am 18. Dezember 1928)

Die nativen Harzsäuren in dem finnischen Fichtenharzbalsam sind bisher wenig untersucht worden. Nur eine kleinere Arbeit Aschans[2]) liegt vor. Der von ihm aus dem weißen krystallinen Fichtenharzbalsam isolierten Säure gab er den Namen Sondarsapinsäure.

Da jedoch ein solches weißes unoxydiertes Fichtenharz verhältnismäßig selten ist, muß zur Darstellung größerer Mengen auch das gelbe und braune oxydierte Harz zur Bearbeitung hinzugezogen werden. Die Methode, welche für diesen Zweck ausgearbeitet wurde, liefert bei nicht besonders ungünstigen Verhältnissen eine Ausbeute von etwa 18%.

Die so isolierte natürliche Säure, welche bei 142—143° schmilzt, bildet ein in Nadeln krystallisierendes Ammoniumsalz. Aus diesem Grunde muß die Säure als zu der Pimarsäuregruppe gehörend betrachtet werden, ohne selbst jedoch Pimarsäure zu sein, da deren spezifische Drehung nur −102° ist.

Die von Aschan[3]) isolierte sogenannte Sondarsapinsäure vom Schmp. 137—139° ist zweifellos dieselbe Säure, obwohl deren Drehungsvermögen und Schmelzpunkt niedriger sind.

---

[1]) Diese Untersuchung wurde schon im September 1923 angefangen. Auf Grund verschiedener Ursachen, in erster Linie Zeitmangel, konnte sie erst im Frühling 1928 zu einem gewissen Abschluß gebracht werden. Eine Mitteilung darüber wurde im Mai 1928 in der Versammlung des finnischen Chemikervereines (Finska Kemistsamfundet) in Åbo gemacht.

[2]) Finska Kemistsamfundets meddelanden **31**, 70 (1922); **32**, 75 (1923).

[3]) A. a. O.

Wahrscheinlich ist das gleiche der Fall mit der Säure Schatelows[1]), deren Schmp. 143° und $(\alpha)_D = -73{,}59°$ ist. Das höhere Drehungsvermögen bei der von Klason und Köhler[2]) aus dem Fichtenharz dargestellten Sapinsäure schließt nicht aus, daß auch diese mit der von mir isolierten Säure identisch ist. Bei hier vorliegenden Verhältnissen kann es sich nur um den Reinheitsgrad der mit Schwierigkeit in reinem Zustande darstellbaren Harzsäuren handeln.

Abgesehen von dem Umstand, daß die Säuren gegenüber der Einwirkung des Luftsauerstoffs außerordentlich empfindlich sind, welches eine Verminderung des Drehungsvermögens zur Folge hat, muß auch die große Menge der in dem finnischen Fichtenharzbalsam enthaltenen Neutralsubstanzen (rund 25 %) die Schwierigkeiten der Reinigung der Säuren ausschließlich durch die Krystallisation vergrößern. Das reine Naturprodukt hat nämlich ein höheres Drehungsvermögen als die isolierte Harzsäure, was wahrscheinlich der Anwesenheit der Neutralsubstanzen zuzuschreiben ist. Der höchste Wert, den ich für das Naturprodukt gefunden hatte, erreicht etwa −158°.

Da bei der Ausführung dieser Arbeit die Neutralstoffe und Oxydationsprodukte nach Möglichkeit entfernt wurden, dürfte wenigstens angenommen werden, daß die dargestellte Säure in dieser Hinsicht rein ist. Die zahlreichen Krystallisationen unter ständiger Beobachtung der spezifischen Drehung sprechen auch dafür, daß die Säure eine einheitliche Substanz ist.

Bei der Umkrystallisation geschah die Auflösung der Säure auf dem kochenden Wasserbade. Nach Dupont[3]) lagert sich die Lävopimarsäure schon bei 80° langsam um, weshalb diese Temperatur bei der Umkrystallisation nicht überschritten werden darf. Aus den in dem experimentellen Teil beschriebenen Versuchen geht jedoch hervor, daß die aus dem finnischen Fichtenharz isolierte Säure sich bei 100° so langsam isomerisiert, daß in der kurzen Zeit, während welcher die Auflösung in einem niedrig siedenden Lösungsmittel auf dem Wasserbade stattfindet, irgendwelche Umlagerung nicht vor sich gehen kann.

[1]) Ber. **21**, Ref. 616 (1888).
[2]) Arkiv för kemi usw. **2**, No. 3, p. 11.
[3]) Bull. [4] **29**, 728 (1921).

Die Arbeitsweise bei dem Umkrystallisieren der Säure kann also auf den optischen Reinheitsgrad kaum von Einfluß gewesen sein.

Die Umlagerung der nativen Säure beim Erhitzen

Die Säuren des Kolophoniums sind im allgemeinen rechtsdrehend.[1]) Ruzicka[2]) macht aus seinen Versuchen die Schlußfolgerung, daß die linksdrehenden Säuren des französischen und des amerikanischen Harzes bei der Erhitzung während der Kolophoniumherstellung isomerisiert werden und in rechtsdrehende übergehen. Diese rechtsdrehende Säuren werden bei fortgesetzter Erhitzung wieder linksdrehend und sollen bei stärkerer Erhitzung von neuem in den rechtsdrehenden Zustand übergehen. Dieser im großen ganzen scheinbar für alle natürlichen Säuren geltende Isomerisierungsprozeß ist bisher noch nicht systematisch untersucht und zahlenmäßig wiedergegeben worden. Mit der von mir isolierten Säure habe ich in dem vorliegenden den Anfang zu einer solchen Untersuchung gemacht.

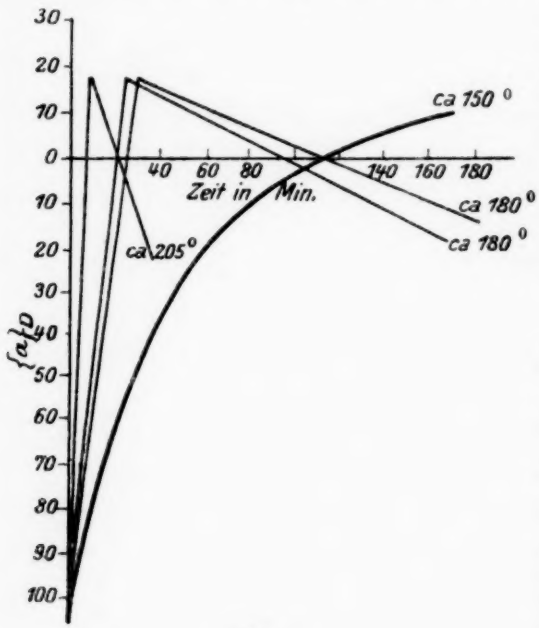


Fig. 1

Aus den nebenstehenden Kurvenzeichnungen (Fig. 1) ist ersichtlich, daß die Umlagerung noch bei 150° verhältnismäßig langsam verläuft. Während der angewandten Versuchszeit sind nur positive Werte der spezifischen Drehung erreicht worden. Es ist jedoch kaum dem Zweifel unterworfen, daß bei längerer Erhitzung die Drehung sinken und den negativen

[1]) Aschan, Svenska tekniska vetenskapsakademiens Acta Bd. I–III, 387 (1926); Ruzicka, Helv. chim. Acta 6, 662 (1923).

[2]) A. a. O. S. 664.

Wert erreichen würde. Bei 180° und 205° ist der Verlauf gleichartig, jedoch viel schneller.

Aus dem Verlaufe dieser Kurven geht auch hervor, daß das Kolophonium ein positives Drehungsvermögen besitzt, vorausgesetzt, daß die Erhitzung nicht nennenswert 150° überschreitet und nicht zu lange Zeit fortgesetzt wird. Wird höhere Temperatur benutzt (180° und darüber), erhält das Kolophonium höchstwahrscheinlich ein negatives Drehungsvermögen. Nach Ruzicka[1]) wird nun tatsächlich bei der Herstellung des amerikanischen Kolophoniums eine Temperatur von 150° benutzt und nach Dupont[2]) ist das gleiche der Fall für das französische Kolophonium.

Die Umlagerung der nativen Harzsäuren beim Schmelzen erklärt auch den günstigen Einfluß der Vakuumdestillation bei der Herstellung der Abietinsäure in reinem Zustande. Bei der hohen Temperatur von ungefähr 205—210°, welche hierbei in Frage kommt, werden die rechtsdrehenden Säuren des Kolophoniums schnell isomerisiert und das Destillat muß deshalb viel reicher an der Abietinsäure sein. Von einer Fraktionierung im gewöhnlichen Sinne des Wortes kann also kaum die Rede sein. Auch die Methode von Wislicenus[3]), die im Kolophonium enthaltenen „komolierten" Harzsäuren mit überhitztem Wasserdampf zu „demolieren", hat eine viel einfachere Erklärung darin, daß bei der hohen Temperatur eine Isomerisierung der rechtsdrehenden Säuren des Kolophoniums zur Abietinsäure stattfindet.

Beim Schmelzen der natürlichen Säure des Fichtenharzes hat also die folgende Isomerisierung stattgefunden:

Native linksdrehende Säure ⟶ rechtsdrehende Säure ⟶ ⟶ Abietinsäure.

Die Isomerisierung der nativen Säure mit Salzsäure

Dupont[4]) hat die Isomerisierung mehrerer natürlichen Harzsäuren mittels Salzsäure untersucht. Der Verlauf der Isomeri-

---

[1]) Helv. chim. Acta **6**, 662 (1923).
[2]) Bull. [4] **35**, 404 (1924).
[3]) Z. f. angew. Chem. **40**, 1502 (1927).
[4]) Bull. [4] **29**, 728 (1921); [4] **35**, 1227, 1230 (1924); [4] **39**, 1032 (1926).

sierung ist in den sämtlichen untersuchten Fällen gleichartig gewesen. Die negative Drehung ist relativ schnell numerisch gesunken, ohne jedoch positive Werte anzunehmen, um dann wieder langsamer in der Richtung der Linksdrehung anzusteigen. In bezug auf die Pimarsäure gibt Dupont eine folgende Formulierung der Umlagerung:

Lävopimarsäure ⟶ Pimarabietinsäure ⟶ Abietinsäure.

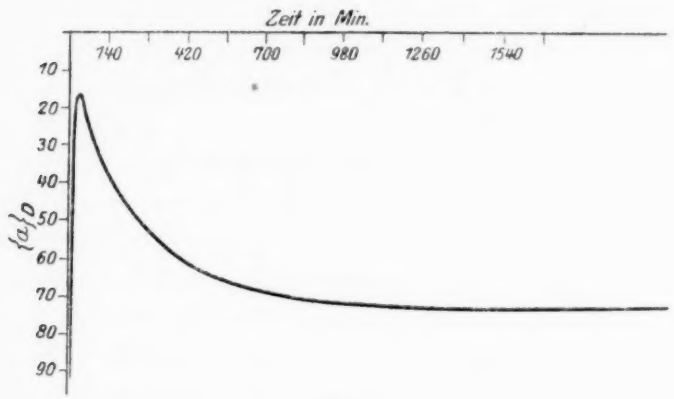


Fig. 2

Aus der Fig. 2 ersieht man, daß die native Säure des finnischen Fichtenharzes von der Salzsäure auf dieselbe Weise isomerisiert wird. Der Unterschied zwischen der Umlagerung durch Erhitzung und der durch Salzsäure liegt in erster Linie darin, daß in dem ersten Falle Säuren mit positivem, im letzteren Falle dagegen nur Säuren mit schwach negativem Drehungsvermögen erhalten werden. Es erscheint deshalb, als ob die Umlagerungen beim Erhitzen sukzessiv vor sich gehen, bei der Behandlung mit Salzsäure dagegen in gewissem Grade gleichzeitig verlaufen. Daß rechtsdrehende Säuren auch bei der Umlagerung mit Salzsäure sich bilden, geht daraus hervor, daß es Dupont[1]) gelungen ist, in einem Falle eine schwach rechtsdrehende Säure zu isolieren. Diese Annahme wird weiterhin dadurch gestützt, daß die durch Schmelzen erhaltene rechtsdrehende Säure von der Salzsäure in eine linksdrehende Abietinsäure umgelagert wird (Fig. 3).

---

[1]) Bull. [4] 35, 1233 (1924).

Sowohl die natürliche Linkssäure, als auch die daraus erhaltene Rechtssäure erreichen bei der Umlagerung mit Salzsäure, praktisch genommen, denselben Schlußwert für die spezifische Drehung (ungefähr) 73°. Danach zu urteilen, ist die entstandene Abietinsäure entweder optisch unrein, oder aber sie enthält andere rechtsdrehende Säuren.

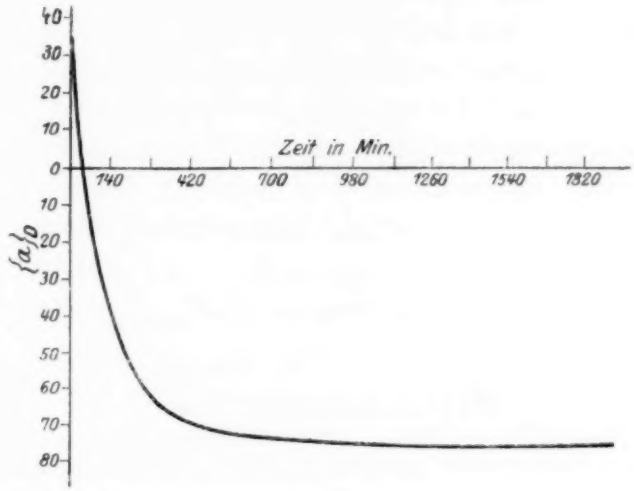


Fig. 3

Ein Versuch zur Erklärung der Isomerisierung der nativen Harzsäuren soll bei einer späteren Gelegenheit gemacht werden. Hier sei nur unterstrichen, daß die fraglichen Umlagerungen kaum optisch oder geometrisch aufgefaßt werden können. Man kann hier nicht dem Eindruck entgehen, daß die nativen Säuren eine andere Konstitution haben als die Abietinsäure. Daß man bei der Dehydrierung mit Schwefel aus den nativen Harzsäuren ebenso wie aus der Abietinsäure Reten erhält, ist kein Beweis für dieselbe Konstitution, da diese Reaktion bei über 200° ausgeführt wird, bei welcher Temperatur eine schnelle Umlagerung stattfindet.

Die neutralen Bestandteile des Harzes

Die neutralen Bestandteile des Fichtenharzes sind noch nicht näher untersucht worden. Das unfraktionierte, über Natrium destillierte Terpentinöl hatte das spezifische Drehungsvermögen von nur −8,33°. Die Ausbeute an Terpentinöl

machte rund 3% aus. Klason[1]) erhielt aus dem frischen schwedischen Fichtenharz Terpentinöl in einer Ausbeute von 6% und mit $(\alpha)_D = -10{,}61^0$. Unter Beachtung des Umstandes, daß das von mir verwendete Rohmaterial alt und oxydiert war, ist dieser Unterschied in der Ausbeute leicht erklärlich.

Von den höher siedenden Fraktionen enthielt die Fraktion 90—95° (9 mm) geringe Mengen eines Monoterpenalkohols, dessen Phenylurethan den Schmelzpunkt von 110° besaß. Die Fraktion 180—185° bestand in der Hauptsache aus einem bei 178° (9 mm) siedenden Diterpen. Da dieses Diterpen sich außerordentlich leicht an der Luft oxydiert, ist dessen Analyse mit Schwierigkeiten verbunden. Es scheint jedoch, daß das Terpen die Zusammensetzung $C_{20}H_{34}$ hat. Es würde dann also den hydrierten Sesquiterpenen $C_{15}H_{26}$ entsprechen.

Experimenteller Teil

Die Bearbeitung des Harzbalsams der finnischen Fichte

Im allgemeinen ist der Harzbalsam der Fichte infolge der mehr oder weniger weitgehenden Oxydation gelb bis braun gefärbt. Nur in Ausnahmefällen kommt das Terpentin in weißen krystallinen Krusten vor. Aus diesen kann die Harzsäure durch Umkrystallisieren gewonnen werden, während das oxydierte Harz dabei höchstens Spuren davon liefert.

Das spärliche Vorkommen des unoxydierten Harzbalsams zwang dazu, auch das oxydierte Rohmaterial aufzuarbeiten, um größere Mengen Harzsäure zu erhalten. Für diesen Zweck mußte eine neue Methode zur Extraktion der unoxydierten krystallinen Säuren ausgearbeitet werden. Nach zahlreichen Versuchen in dieser Richtung hat sich folgendes Verfahren als zweckmäßig erwiesen.

3 kg Harzbalsam wurden in Portionen zu 500 g unter gutem Rühren mit 2 Liter einer 10prozentigen Sodalösung so lange behandelt, bis nahezu alles in Lösung gegangen war. Um das Filtrieren der Flüssigkeit zu erleichtern, wurde nun unter

[1]) Arkiv för Kemi usw. 2, No 3, p. 16. Vgl. Aschan, Ber. 39, 1447—1448 (1906).

fortgesetztem Rühren Äther hinzugefügt und dann von dem Ungelösten abgesaugt. Der Rückstand betrug lufttrocken 630 g. Die klare dunkelgefärbte Lösung teilte sich beim Stehen in zwei Schichten, von denen die obere viskos und besonders dunkel war. Die Entstehung dieser Schicht ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die sauren Natriumresinate der schwächeren Harzsäuren durch die Salze der stärkeren Säuren und überschüssige Soda ausgesalzt werden. Schüttelt man nun mit einer großen Menge Äther im Scheidetrichter aus, so bildet sich noch eine dritte, schwach gelblich gefärbte Schicht, welche in der Hauptsache die neutralen Bestandteile des Harzbalsams enthält.

Die verschiedenen Schichten, welche von unten aufwärts mit *V*, *K* und *E* bezeichnet werden, wurden nach mindestens 24stündigem Stehen getrennt abgezogen und aufgearbeitet.

Die Ätherlösung (*E*) wurde dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet nnd der Äther abdestilliert. Der Rückstand betrug 660 g. Es war ein in der Kälte trübes, in der Wärme helles Öl. Mit viel Petroläther wurden daraus 60 g einer weißen, flockigen Substanz gefällt, welche an der Luft beim Abfiltrieren sich schnell rot färbte.

Nach dem Abdestillieren des Petroläthers wurde der helle Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Als Destillat wurden 99 g Terpentinöl vom Sdp. 140—168° erhalten. Nach erneutem Destillieren über Natrium siedete das Terpentinöl zum größten Teil bei 156—158°.

$d_4^{20} = 0{,}8600$; im 10 cm-Rohr war $\alpha_D^{18} = -7{,}16°$ und im 5 cm-Rohr $= -3{,}59°$, somit

$$(\alpha)_D^{18} = -8{,}32 \quad \text{bzw.} \quad -8{,}35°.$$

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil von *E* wurde unter vermindertem Druck destilliert und zunächst in drei Hauptfraktionen getrennt:

I.	47—115°	bei 22—17 mm	Druck	39,5 g
II.	115—215	„ 17	„ „	143,5
III.	215—240	„ 17	„ „	110,0
Rückstand und Verlust				52,0
				349,0 g

Diese Fraktionen wurden weiterhin systematisch aufgearbeitet und nach einer Unzahl Fraktionierungen in die folgenden, bei 9 mm Druck siedenden Fraktionen zerlegt:

70— 90°	3 g	120—130°	— g	180—185°	31,0 g
90— 95	9,2	130—140	1,3	185—190	5,5
95—100	3,8	140—150	3,3	190—195	5,5
100—110	1,5	150—160	0,8	195—200	7,3
110—115	3,3	160—170	0,6	200—210	39,5
115—120	6,2	170—180	8,1	210—220	9,6

220—230° . . . 43,0 g (nur einmal destilliert).

Die Fraktion 90—95° enthält die Alkohole der Monoterpene. Zunächst wurde daraus ein Phenylisocyanat vom Schmp. 110° dargestellt. Die Fraktion 180—185° wurde mehrmals über Natrium destilliert und siedete schließlich bei 178° und 9 mm Druck.

$$d_4^{20} = 0{,}9177: \quad \alpha_D^{16} = +35{,}44^\circ \text{ im 5 cm-Rohr},$$
$$(\alpha)_D^{16} = +77{,}24^\circ,$$
$$n_D^{16} = 1{,}52307.$$

Der Kohlenwasserstoff nimmt außerordentlich schnell den Luftsauerstoff auf. Beim Destillieren wird wahrscheinlich der Sauerstoff wieder abgespalten und die Flüssigkeit schäumt daher anfangs stark.

Die Analysen mußten auf Grund des obigen Befundes unmittelbar nach dem Destillieren ausgeführt werden:

15,18 mg gaben 48,55 mg CO_2 und 17,33 mg H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{34}$:	Gefunden:
C	87,50	87,25 %
H	12,50	12,77 „

Die Schicht *K*, welche viel Äther gelöst enthielt, wurde in folgender Weise bearbeitet. Es wurde unter Umschütteln so lange verdünnte Schwefelsäure allmählich zugegeben, bis die Kohlensäureentwicklung, welche erst am Ende der Operation kräftiger wird, nahezu aufhörte. Ein Überschuß an Schwefelsäure wurde möglichst vermieden. Nun wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung abgetrennt und von einer klebrigen, in Äther unlöslichen weißen Substanz abfiltriert. Diese Substanz war in nur ganz geringen Mengen vorhanden und färbte sich an der Luft schnell schmutzig braun. Die Ätherlösung wurde getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand

wog 1950 g und war in der Wärme durchsichtig, in der Kälte getrübt und von einer hellbraunen Farbe. Durch Zusatz von viel Petroläther wurde eine gelbe, spröde Substanz in einer Ausbeute von 410 g ausgefällt. Das Filtrat lieferte nach dem Abdestillieren des Petroläthers 1625 g einer hellgelben Masse, welche nach Zusatz von etwas Alkohol bald zu krystallisieren begann. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Nach viermaligem Umkrystallisieren hatte die Harzsäure den Schmp. 142—143°, wobei sie schon bei 138° zu sintern begann. Es wurde weiterhin 6 mal umkrystallisiert, wodurch jedoch keine Erhöhung des Schmelzpunktes erreicht werden konnte. Die Ausbeute war 426 g. Aus der Mutterlauge konnten noch weitere Mengen Harzsäure erhalten werden.

Die Harzsäure ist in Alkohol und Aceton ziemlich schwer löslich und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln in harten Krusten. Die Krystalle ordnen sich stets kugelförmig und sind aneinander sehr dicht gelagert, wodurch die Bestimmung der Krystallform sehr erschwert wird. Die Säure scheint jedoch in rechteckigen oder zugespitzten Platten zu krystallisieren.

Die Säure ist sehr empfindlich gegenüber der Einwirkung von Sauerstoff.

Die frisch krystallisierte und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Harzsäure lieferte bei der Analyse folgende Werte:

I. 21,13 mg gaben 61,62 mg CO_2 und 19,08 mg H_2O
II. 11,51 mg „ 33,66 mg CO_2 „ 10,58 mg H_2O
III. 0,2100 g „ 0,6102 g CO_2 „ 0,1890 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	79,47	79,56	79,78	79,27 %
H	9,93	10,09	10,05	10,07 „

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure mit Kaliumhydroxyd genau neutralisiert. Das leicht lösliche Kaliumsalz wurde mit Silbernitrat versetzt, das ausgefällte Silbersalz abfiltriert, sorgfältig gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Analyse lieferte:

I. 0,3767 g gaben 0,0987 g Ag; Ag = 26,20 %.
II. 0,4162 g „ 0,1085 mg Ag; Ag = 26,07 „
III. 19,23 mg „ 5,04 mg Ag; Ag = 26,21 „
Berechnet für $C_{20}H_{29}O_2Ag$ = 26,39 %.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach Rast und nach Beckmann in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt.

A. Nach Rast: 13,45 mg Subst. 144,82 mg Campher; $\delta = 12$; Molgewicht = 310.

B. Nach Beckmann (kryoskopisch).

a) In Benzol.

I. 0,5329 g Subst. 8,3996 g Benzol; $\delta = 0{,}515$. Molgewicht = 616.
II. 0,5935 g Subst. 8,0661 g „ ; $\delta = 0{,}605$, „ = 608.

b) Eisessig.

I. 0,8412 g Subst. 9,8373 g Eisessig; $\delta = 1{,}185$. Molgew. = 281.
II. 0,5315 g Subst. 9,6298 g „ ; $\delta = 0{,}810$. „ = 266.

Die Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens wurde ebenfalls in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt.

a) In Alkohollösung. 1,5249 g Subst. 45,3233 g Alkohol.
$d_4^{20} = 0{,}8122$ $\alpha_D^{18} = -\ 5{,}20^0$ im 19 cm-Rohr.
$(\alpha)_D^{18} = -\ 102{,}73^0$.

b) In Benzollösung. 3,7295 g Subst. 28,2656 g Benzol.
$d_4^{20} = 0{,}8984$; $\alpha_D^{18} = -\ 3{,}77^0$ im 5 cm-Rohr.
$(\alpha)_D^{18} = -\ 71{,}80^0$.

c) In Eisessiglösung. 2,4623 g Subst. 44,6053 g Eisessig.
$d_4^{20} = 1{,}0542$; $\alpha_D^{19} = -\ 0{,}81^0$ im 10 cm-Rohr.
$(\alpha)_D^{19} = -\ 14{,}70^0$.

Wie die Pimarsäuren bildet auch diese Harzsäure ein krystallisiertes Ammoniumsalz. Dieses Salz kann durch Kochen der Säure mit einem Überschuß von Ammoniak oder durch Fällen der alkoholischen Lösung der Säure mit Ammoniak dargestellt werden. Das Salz krystallisiert in langen, dünnen, fasernähnlichen, seideglänzenden Nadeln und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Aus verdünnter Lösung krystallisiert das Salz in besenartigen Aggregaten, welche dem unbewaffneten Auge als einzelne Krystalle erscheinen.

Farbenreaktionen: Wird die Säure in Chloroform und Essigsäureanhydrid gelöst, so tritt auf Zusatz weniger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zunächst eine schöne Blaufärbung ein, welche allmählich über Schwarz in Braungelb übergeht.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Harzsäure mit orangeroter Farbe auf.

Dampft man eine Lösung von wenig Eisenchlorid in Salzsäure mit einigen Krystallen der Säure auf dem Wasserbade ein, so werden die Krystalle schwarz gefärbt. Löst man die Säure in Eisessig auf und fügt einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so wird die Lösung zunächst purpurrot, um dann allmählich in violett, blau und schließlich schwarz überzugehen.

Versuche der Reindarstellung der Säure durch Krystallisation

Wie schon Köhler[1]) gezeigt hat, gibt der Schmelzpunkt der Pimarsäure keine Klarheit über den Reinheitsgrad der Säure, weil diese während der Ausführung der Schmelzpunktsbestimmung sich umlagert. Dasselbe gilt auch für den vorliegenden Fall, wie aus der nachfolgenden Tabelle über die Krystallisation der Harzsäure eines sehr stark oxydierten Harzbalsams hervorgeht.

Als Lösungsmittel bei sämtlichen Krystallisationen und Drehwertbestimmungen wurde Alkohol verwendet. Die Rohrlänge war 10 cm.

Krystallisationen	α_D	c	$(\alpha)_D$	Schmp.
0	−1,91	3,0223	−63,19	
1	−2,04	2,6744	−76,31	
2	−3,12	3,6584	−85,28	
3	−2,72	3,0472	−89,26	
4	−2,86	3,1528	−90,71	142—143°
5	−2,24	2,2839	−98,07	
6	−1,69	1,6735	−100,98	142—143

Es wurde nun eine Säure, welche nahezu 4 Jahre im zugeschmolzenen Gefäß aufbewahrt und vorher zehnmal aus Alkohol umkrystallisiert wurde, einer erneuten Krystallisation unterworfen.

Das Drehungsvermögen der Säure hatte sich beim Aufbewahren nicht verändert. Anfangs war $(\alpha)_D = -102{,}73°$, jetzt $(\alpha)_D = -102{,}47°$. Die Rohrlänge war 19 cm. Die Bestimmung wurde in Alkohollösung ausgeführt.

[1]) Arkiv för kemi usw. 4, No. 5, p. 11.

Anzahl der Krystallisationen	Lösungsmittel	α_D	c	$(\alpha)_D$	Schmp.
2	Alkohol	−7,70	4,3717	− 92,70	142—143°
4	„	−9,62	4,9395	−102,51	
5	„	—	—	—	
6	Aceton	−7,67	3,9237	−102,88	142—143
8	„	−6,20	3,1842	−102,48	
10	Alkohol	−4,84	2,7644	− 93,93	142—143

Die Säure, welche insgesamt 20mal umkrystallisiert wurde, hatte somit durch die erneuten 10 Umkrystallisationen kein höheres Drehungsvermögen erhalten und der Schmelzpunkt blieb während der letzten 16 Krystallisationen unverändert. Die Schwankungen in dem spezifischen Drehungsvermögen, welche aus der obigen Tabelle zu ersehen sind, rühren von der Autoxydation her.

Es wurde weiterhin ein aus den Mutterlaugen dargestelltes Präparat, das beinahe 4 Jahre in einer zugeschmolzenen Flasche aufbewahrt wurde, einer erneuten Krystallisation unterworfen. Als Lösungsmittel für die Umkrystallisationen sowie für die Drehungswertbestimmungen wurde Alkohol verwendet. Rohrlänge 19 cm.

Anzahl der Krystallisationen	α_D	c	$(\alpha)_D$	Schmp.
0	−9,93	6,6741	− 78,30	
2	−8,15	4,8981	− 87,57	
4	−7,85	4,3478	− 95,02	
6	−7,39	3,8070	−102,18	
8	−6,75	3,5382	−100,40	142—143°

Versuche zur Umlagerung der nativen Harzsäure durch Erhitzung

Dupont[1]) zeigte, daß die Pimarsäure sich beim Erhitzen in Lösung über 80° langsam isomerisiert. Die Säure des Fichtenharzbalsams wurde daher auch einer Untersuchung in dieser Richtung unterworfen.

Je 15 ccm einer alkoholischen Lösung der Säure, deren Konzentration (c) bekannt war, wurden in zugeschmolzenen

[1]) Bull. [4] **29**, 727 (1921).

Proberöhrchen auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. In den Lösungen wurde dann das spezifische Drehungsvermögen bestimmt.

Der Drehungswert der angewandten Säure war $-92{,}87^0$. Die Bestimmungen wurden im 10 cm-Rohr ausgeführt.

Erhitzungsdauer in Stunden	$(\alpha)_D$	c	α_D
$2^1/_4$	−92,92	3,7666	−3,50
$6^1/_4$	−92,35	2,6637	−2,46
20	−90,21	2,2170	−2,00
24	−91,46	2,4600	−2,25
$28^3/_4$	−83,40	2,7457	−2,29
$46^3/_4$	−84,04	2,5465	−2,14
$48^1/_4$	−86,52	1,8260	−1,58
58	−80,01	2,6120	−2,09

Ein ähnlicher Versuch wurde auch in Benzollösung ausgeführt. Der Drehwert der verwendeten Säure betrug in Benzollösung $-82{,}67^0$. Rohrlänge 10 cm.

Erhitzungsdauer in Stunden	$(\alpha)_D$	c	α_D
$2^1/_4$	−74,26	4,2824	−3,18
20	−72,46	2,5252	−1,84

In einer 10% Essigsäure enthaltenden Alkohollösung wurde der ursprüngliche Drehwert der Säure $(\alpha)_D = -92{,}87^0$ in folgender Weise verändert. Rohrlänge 10 cm.

Erhitzungsdauer in Stunden	$(\alpha)_D$	c	α_D
$7^1/_2$	−29,04	2,3762	−0,69
20	−12,55	2,2304	−0,28
$27^1/_2$	−14,37	2,0868	−0,30
39	−10,04	1,9907	−0,20

Versuche über das Verhalten der Säure beim Schmelzen

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß das spezifische Drehungsvermögen der Säure beim Schmelzen positive Werte annimmt. Um den Verlauf der Umlagerung verfolgen zu können,

wurde die Säure in einem Proberohr im Ölbad geschmolzen und daraus von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab Proben herausgenommen, deren Drehungswerte bestimmt wurden.

I. 8,3 g Säure mit $(\alpha)_D = -100{,}98^0$ wurden unter Zusatz von 1 ccm Benzol geschmolzen. Rohrlänge 10 cm.

Erhitzungsdauer in Minuten	Temperatur	α_D in Alkohol	$(\alpha)_D$	c
6	181	−1,59	−78,10	2,0357
21	179	−0,27	− 9,31	2,9001
28	179	+0,51	+13,07	2,9007
48	178	+0,51	+15,25	3,3443
78	177	+0,21	+ 6,55	3,2057
108	182	+0,06	+ 1,99	3,0115
138	182	−0,18	− 5,86	3,0693
172	179	−0,31	−10,87	2,8509

II. 2 g Säure ($\alpha_D = -100{,}98^0$) wurden mit 1 ccm Benzol versetzt und wie oben bei etwa 205° erhitzt.

Erhitzungsdauer in Minuten	Temperatur	α_D in Alkohol	$(\alpha)_D$	c
6	206	±0	± 0	1,3744
14	205	+0,23	+10,28	2,2373
22	206	−0,06	− 4,31	1,3895
27	207	−0,10	− 5,91	1,6900

III. 8 g Säure mit 2 ccm Benzol versetzt und bei etwa 150° geschmolzen.

Erhitzungsdauer in Minuten	Temperatur	α_D in Alkohol	$(\alpha)_D$	c
13	153	−1,22	−69,66	1,7512
28	151	−1,48	−54,37	2,7218
43	153	−0,87	−35,42	2,4530
53	153	−0,58	−23,32	2,4866
68	153	−0,40	−15,63	2,5588
83	151	−0,23	− 8,86	2,5944
98	153	−0,09	− 3,82	2,3548
113	152	±0	± 0	2,5705
128	151	+0,07	+2,88	2,4295
153	150	+0,24	+ 9,51	2,5220

IV. Die Säure wurde schließlich ohne Zusatz von Benzol geschmolzen.

Erhitzungsdauer in Minuten	Temperatur	α_D in Alkohol	$(\alpha)_D$	c
20	180	+0,11	+ 3,86	2,8442
40	180	+0,28	+11,49	2,4356
55	179	+0,33	+11,23	2,9382
70	181	+0,17	+ 6,38	2,6638
85	179	+0,05	+ 1,90	2,6143
100	179	−0,07	− 2,81	2,4899
115	175	−0,12	− 4,74	2,5274
130	181	−0,20	− 7,94	2,5182

Versuche zur Reindarstellung der rechtsdrehenden Säure

Eine größere Menge der linksdrehenden, nativen Harzsäure wurde bei 170—180° 35 Minuten im Ölbad geschmolzen. Die Schmelze hatte dann in Alkohollösung $(\alpha)_D = +15{,}72°$ und in Benzollösung $(\alpha)_D = +50{,}67°$. Durch Umkrystallisieren wurde versucht, die Säure zu reinigen und den Drehwert zu erhöhen. Rohrlänge 10 cm.

Anzahl der Krystallis.	Lösungsmittel für Umkrystallis.	Lösungsmittel für Best. der Dreh	α_D	$(\alpha)_D$	c
1	Alkohol	Alkohol	+0,47	+20,17	2,3297
		Benzol	+1,27	+52,77	2,4066
		Aceton	+0,52	+23,84	2,1813
2	Alkohol	Alkohol	+0,56	+23,87	2,3461
		Benzol	+1,36	+54,03	2,5170
		Aceton	+0,62	+27,81	2,2287
3	Alkohol	Alkohol	+0,74	+26,01	2,8446
		Benzol	+1,69	+59,42	2,8440
		Aceton	+0,74	+30,41	2,4334
4	Aceton	Alkohol	+0,91	+32,75	2,7781
		Benzol	+1,58	+56,53	2,7949
		Aceton	+0,92	+34,91	2,6353
5	Aceton	Alkohol	+0,94	+35,83	2,6228
		Benzol	+1,40	+56,59	2,4738
		Aceton	+0,88	+37,58	2,3413
6	Petroläther	Alkohol	+0,99	+34,45	2,8739
8	Alkohol	—	—	—	—
9	Aceton	Alkohol	+0,86	+33,02	2,6037

Die Drehwerte konnten also nicht über etwa $+36^0$ gesteigert werden. In einem der Vorversuche wurde ein etwas höherer Wert erreicht, und zwar $+39{,}30^0$, was vorläufig als der höchste Drehwert der Rechtssäure gelten mag. Schmelzpunkt 144—145°.

Die Mutterlaugen der verschiedenen Krystallisationen wurden vereinigt, im Vakuum eingedampft und in der Wärme langsam krystallisieren gelassen. Es schied sich dabei eine grobkrystalline Masse aus, welche abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, sich inaktiv erwies und den Schmp. 158—160° hatte. Die aus der Mutterlauge von dieser Krystallisation weiterhin erhaltenen Krystalle hatten noch positives Drehungsvermögen $[(\alpha)_D = +10{,}82^0]$, lieferten aber beim fortgesetzten Krystallisieren negative Drehwerte $(-5{,}16^0)$. Somit geht die rechtsdrehende Säure beim Krystallisieren allmählich in Abietinsäure über. Vielleicht ist diese Tatsache darauf zurückzuführen, daß das Lösungsmittel Spuren von freien Mineralsäuren enthielt.

Über das Ammoniumsalz konnte die Säure auch nicht gereinigt werden, da bei dem Zersetzen des Salzes Isomerisation eintritt. Wird eine alkoholische Lösung der Rechtssäure mit Ammoniak versetzt, so bleibt die Lösung einige Minuten flüssig, dann fällt das Salz gelatinös aus, um schließlich in kugelförmigen Aggregaten zu krystallisieren.

Die Analyse der gereinigten rechtsdrehenden Säure lieferte:

10,32 mg gaben 30,11 mg CO_2 und 9,18 mg H_2O.

79,59 % C. 9,96 % H.

Umlagerung mit Salzsäure in alkoholischer Lösung

Die Isomerisation der natürlichen Linkssäure wurde in einer 2,6 % HCl enthaltenden Alkohollösung im 19 cm-Rohr beobachtet. Die Veränderung der Drehwerte ist aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich. $c = 2{,}1981$.

Zeit in Minuten	α_D	$(\alpha)_D$
—	—	−91,89
6	−1,54	−36,87
8	−1,33	−31,84

Fortsetzung

Zeit in Minuten	α_D	$(\alpha)_D$
9,5	−1,11	−26,57
15	−0,82	−19,63
24	−0,70	−16,76
30	−0,70	−16,76
47	−0,83	−19,87
70	−1,03	−24,66
200	−1,84	−44,05
320	−2,27	−54,35
400	−2,47	−59,14
565	−2,73	−65,36
750	−2,84	−68,00
1425	−3,02	−72,31
1655	−3,03	−72,54
2015	−3,04	−73,50
2495	−3,04	−73,50

Die durch Schmelzen dargestellte rechtsdrehende Säure wurde einer gleichen Isomerisation unterworfen. Salzsäuregehalt = 3,4 %. Rohrlänge 19 cm. $c = 1{,}9331$.

Zeit in Minuten	α_D	$(\alpha)_D$
—	—	+34,30
15	0,43	+22,24
55	−0,06	− 3,10
90	−0,43	−22,24
250	−1,13	−58,45
340	−1,28	−66,26
583	−1,37	−70,87
1463	−1,42	−73,45
1815	−1,42	−73,45

Die Endprodukte der Umlagerung sowohl durch Schmelzen als durch Einwirkung der Salzsäure

Wird die native Harzsäure bei genügend hoher Temperatur (über 150°) geschmolzen[1]) oder der Einwirkung verdünnter Salzsäure in alkoholischer Lösung ausgesetzt, so wird sie, wie oben gezeigt, schließlich in eine neue linksdrehende

[1]) Vgl. auch: Kesler, Lowy, Feragher, Journ. Am. Chem. Soc. 49, 2898 (1927).

Säure übergeführt. Diese Säure ist die Abietinsäure. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt zu 166—167° gefunden. Das Ammoniumsalz ist ein Gel. Der höchste Drehwert der bisher erhalten werden konnte, war in alkoholischer Lösung $(\alpha)_D^{18} = -92{,}54$, $c = 3{,}811$, $\alpha_D^{18} = -6{,}70$ im 19 cm-Rohr.

Die Analyse lieferte:

1. 17,86 mg gaben 52,18 mg CO_2 und 15,65 mg H_2O.
2. 10,84 mg „ 31,58 mg CO_2 „ 9,70 mg H_2O.

Gef.: 1. 79,70 % C. 9,81 % H.
2. 79,32 „ C. 10,00 „ H.

Die Säure krystallisiert in großen, dreieckigen durchsichtigen Krystallen.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

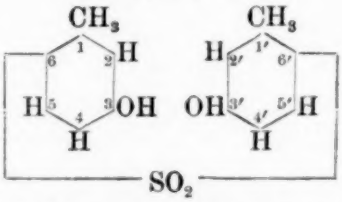
Zur Kenntnis der Metaoxytolylsulfone und der Metakresolsulfosäuren

Von **Josef Zehenter, Hans Bohunek** und **Eduard Nowotny**

(Eingegangen am 2. Januar 1929)

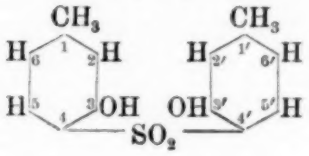
Vor einigen Jahren wurde mitgeteilt[1]), daß m-Kresol bei Behandlung mit Vitriolöl unter bestimmten Bedingungen zwei isomere Oxytolylsulfone liefert, das *α*-m-Oxytolylsulfon und das *β*-m-Oxytolylsulfon. Dem ersteren kommt auf Grund der Chinonbildung, der Bildung von 2,4,6-Trinitrokresol und der Entstehung aus m-Kresol-6-sulfosäure oder 3-Oxy-1-methyl-benzol-sulfosäure-(6) die Konstitution eines Di-[3-oxy-1-methylphenyl]-sulfons-(6) zu, dem letzteren, wo keine Chinonbildung beobachtet werden konnte und die Bildung aus m-Kresol-4-sulfosäure oder 3-Oxy-1-methyl-benzol-sulfosäure-(4) in Betracht kommt, wahrscheinlich die Konstitution eines Di-[3-oxy-1-methylphenyl]-sulfons mit der Sulfongruppe bei 4.

α-m-Oxytolylsulfon



Di-[3-oxy-1-methylphenyl]-sulfon-6

β-m-Oxytolylsulfon



Di-[3-oxy-1-methylphenyl]-sulfon-4 (?)

Die gute Ausbeute an *α*-m-Oxytolylsulfon gegenüber der schlechten an *β*-m-Oxytolylsulfon wird sich dann, Bildung der Sulfone aus den entsprechenden Sulfosäuren durch Einwirkung von m-Kresol vorausgesetzt, durch teilweise Umlagerung der m-Kresol-4-sulfosäure in m-Kresol-6-sulfosäure erklären lassen.

---

[1]) Zehenter, Monatsh. **40**, 377 (1919).

Bei dieser Gelegenheit werde erwähnt, daß es vorzuziehen wäre, den Ausdruck „Sulfon" nur für Verbindungen mit der Gruppe „$SO_2<$" zu gebrauchen und Verbindungen, welche die „SO_3H"-Gruppe enthalten, als Sulfosäuren und nicht als Sulfonsäuren zu bezeichnen. Gerade bei den hier in Frage stehenden Sulfonen, die Sulfosäuren bilden können, ist es besser, statt Sulfonsulfonsäuren Sulfonsulfosäure zu schreiben (z. B. Diphenylsulfonsulfosäure). Diese letztere Bezeichnungsweise wurde auch in vorliegender Arbeit durchgeführt. Weiter werde darauf aufmerksam gemacht, daß in der neuen Auflage von Beilstein, 4. Aufl. Bd. VI, S. 373 für m-Kresol die der früher und auch heute noch oft üblichen Ortsstellung für $CH_3(1)$ und $OH(3)$ entgegenstehende Bezeichnung für $OH(1)$ und $CH_3(3)$ teilweise eingeführt ist. Von uns wurde ausschließlich für m-Kresol und seine Abkömmlinge die erstere Bezeichnung beibehalten.

Zur näheren Kennzeichnung der m-Oxytolylsulfone wurden von Zehenter vom α-Sulfon das Tetrabromoxytolylsulfon, das Diacetyl- und Dibenzoylderivat dargestellt und das Verhalten gegenüber Ätzalkalien, Oxydationsmitteln und Salpetersäure, vom β-Sulfon das Acetyl- und Benzoylderivat, sowie die Einwirkung von Oxydationsmitteln einschließlich Salpetersäure, untersucht.

Was die als Nebenprodukte sich bildenden Metakresolsulfosäuren betrifft, so wurde die neben der m-Kresol-6-sulfosäure entstehende m-Kresol-4-sulfosäure sicher als solche erkannt; sie wurde unterdessen auch von Haworth und Lapworth[1]) bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf m-Kresol erhalten und durch das Kaliumsalz, das Bariumsalz und ein Nitroderivat gekennzeichnet; Angaben, die wir bestätigen konnten.

Es sei darauf hingewiesen, daß bei den in der vorliegenden Arbeit in Betracht kommenden Sulfonen ebenfalls die Erscheinung eintritt, daß sie bei Einwirkung von Natriumcarbonat Mononatriumsalze bilden, während bei Einwirkung von metallischem Natrium auf die alkoholische Lösung des einen der Sulfone die Wasserstoffe beider Hydroxylgruppen ersetzt werden.

Bei Einwirkung von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und teilweise auch bei 100—120° konnte wie bei den anderen Oxysulfonen[2]) (das o-Oxytolylsulfon ausgenommen) die Bildung von Oxysulfonsulfosäuren festgestellt werden.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **125**, 1299 (1924); Referat im Chem. Zentralbl. 1924, II, 1660; **1924**, III, 832.

[2]) Monatsh. **37**, 598 (1916); dies. Journ. [2] **117**, 239 (1927).

Im folgenden sollen nun eine Reihe von Versuchen zur Besprechung kommen, die zur weiteren Kenntnis der m-Oxytolylsulfone und der bei ihrer Herstellung sich bildenden Kresolsulfosäuren beitragen.

Experimenteller Teil

I. Abkömmlinge des α-m-Oxytolylsulfons

Die Verbindung wurde in der von Zehenter angegebenen Weise durch Einwirkung von Vitriolöl auf m-Kresol dargestellt und bildet eine seidenartig glänzende, weiße Masse, welche unter dem Mikroskop teils platten-, teils prismenförmige Krystalle zeigt. Schmp. 115—116°. Hervorzuheben ist die schwere Löslichkeit in Wasser, die leichte Löslichkeit in Methyl- und Äthylalkohol.

a) Einwirkung von Natriumcarbonat auf das α-m-Oxytolylsulfon

In eine kochende, wäßrige Lösung von Natriumcarbonat (10 %) wird so lange Sulfon eingetragen, bis es zum Teil ungelöst bleibt. Hierauf wird filtriert, beim Erkalten scheidet sich aus dem Filtrate noch unzersetztes Sulfon aus. Die Lösung wird zunächst auf dem Wasserbade, dann im Vakuum eingeengt, worauf sich ein undeutlich krystallisierendes Natriumsalz abscheidet, das nach Umlösen aus heißem Wasser warzenförmige Krystalle bildet, die abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurden. Unter dem Mikroskop zeigen sich die Warzen als aus einem Haufwerk feiner Nadeln bestehend.

I. 0,0707 g verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0139 g Wasser, nach Glühen mit Schwefelsäure blieben 0,0143 g Na_2SO_4 zurück.
II. 0,1869 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0436 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_4SNa + 4H_2O$:		Gefunden:	
$4H_2O$	19,36		19,66 %
Berechnet für $C_{14}H_{13}O_4SNa$:		Gefunden:	
Na	7,66	I. 8,10	II. 7,55 %

b) Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung von α-m-Oxytolylsulfon

2 g Sulfon wurden in Äthylalkohol gelöst und in die Lösung 0,5 g Natrium nach und nach eingetragen. Zuerst

blieb die Lösung klar, später fand reichliche Abscheidung eines weißen Niederschlages statt, der filtriert und im Vakuum getrocknet wurde. Der Rückstand war in Wasser äußerst leicht löslich, die Lösung reagierte stark basisch und gab mit Salzsäure eine weiße Fällung, die sich als reines α-m-Oxytolylsulfon erwies.

Zur Reinigung wurde das Natriumsalz in Alkohol gelöst und die Lösung mit Äther gefällt, der entstandene weiße Niederschlag bestand aus kleinen nadelförmigen, mehr oder weniger zu Drusen vereinigten Krystallen.

Die Analyse ergab:

0,3250 g des vakuumtrockenen Salzes gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,1244 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4SNa_2 + C_2H_6O$:	Gefunden:
Na 12,49	12,40 %

Kennzeichnend für dieses Salz ist, daß beim Versetzen mit Eisenchloridlösung sich zuerst ein brauner, amorpher Niederschlag ergibt, der sich nach kurzem Stehen in eine aus Nadeln bestehende Masse umwandelt, die aus fast reinem α-Oxytolylsulfon besteht.[1])

c) Einwirkung von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur

Bringt man α-m-Oxytolylsulfon bei gewöhnlicher Temperatur mit 4 Teilen konz. Schwefelsäure zusammen, so löst sich das Sulfon nach und nach vollständig auf; die Vollendung der Reaktion wird daran erkannt, daß eine Probe mit Wasser keine Trübung mehr gibt. Die Lösung in Schwefelsäure wird dann nach Verdünnem mit Wasser unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Bleicarbonat abgesättigt, filtriert und das erhaltene Bleisalz, das sich infolge seiner Schwerlöslichkeit zum Teil schon beim Erkalten abscheidet, in der Hitze mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom vom Bleisulfid wird zuerst auf dem Wasserbade, dann im Vakuum

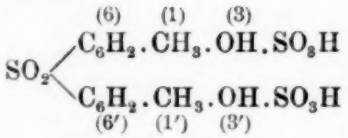
[1]) Erwähnt werde, daß bei Einwirkung von Natrium auf 4,4′-Dioxydiphenylsulfon unter denselben Bedingungen sich ein analoges Salz von der Zusammensetzung $C_{12}H_8O_4SNa_2 + C_2H_6O$ bildet (berechnet Na: 13,52, gefunden: 13,78%). In bezug auf Aussehen und Eigenschaften zeigt es viel Übereinstimmung mit dem oben beschriebenen. Auch das o- und p-Oxytolylsulfon scheinen solche Verbindungen zu bilden.

eingeengt, worauf sich nach längerem Stehen farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln ausscheiden, die sehr hygroskopisch sind; leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Aceton, nicht in Äther und Chloroform; Schmp. 65—66° nach dem Trocknen im Vakuum. Mit Bromwasser gibt die wäßrige Lösung der Säure einen weißen, nicht krystallinischen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine hellrote Färbung, die durch Alkoholzusatz dunkler wird; mit Bleiacetat findet nach längerer Zeit Abscheidung eines mikrokrystallinischen Niederschlages statt. Die Analyse ergab:

0,2529 g vakuumtrockener Substanz liefeferten 0,3523 g CO_2 und 0,0865 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_{10}S_3$		Gefunden:
C	38,33	38,00 %
H	3,22	3,83 „

Der für H gefundene hohe Wert, sowie der niedrige des C ist durch die stark hygroskopischen Eigenschaften der Substanz zu erklären. Auf Grund der Analyse der vorliegenden Säure, ihrer Darstellung, sowie des Verhaltens der anderen Sulfone wird derselben folgende Konstitutionsformel zukommen:



= α-m-Oxytolylsulfondisulfosäure.

Die Stellung der eingetretenen Sulfogruppen konnte nicht näher bestimmt werden.

Das Kaliumsalz, dargestellt durch Neutralisieren der freien Säure mit Kaliumcarbonat, scheidet sich beim Einengen im Vakuum in blättchenförmigen Krystallen ab.

0,3007 g lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0376 g H_2O und lieferten nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,0902 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_{10}S_3K_2+4H_2O$:		Gefunden:
$4H_2O$	12,29	12,50 %
Berechnet für $C_{14}H_{12}O_{10}S_3K_2$:		Gefunden:
K	15,20	15,38 %

Das Bariumsalz, erhalten durch Absättigen der freien Säure mit geschlämmtem Bariumcarbonat; mkr. nadelförmige,

oft zu Büscheln vereinigte Krystalle; in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich.

0,2926 g lufttrockenes Salz verloren beim Erwärmen auf 140—150° 0,0553 g H_2O und gaben 0,1261 g $BaSO_4$.

Ber. für $[C_{14}H_{11}O_{10}S_3Baba + H_2O] + 8^1/_2 H_2O$:		Gefunden:
$8^1/_2 H_2O$	18,84	18,90 %

Es entweichen also beim Trocknen $8^1/_2 H_2O$, während $1 H_2O$ zurückgehalten wird.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_{10}S_3Baba + H_2O$:		Gefunden:
Ba	31,25	31,27 %

Das Bleisalz, erhalten durch Neutralisation der freien Säure mit Bleicarbonat, zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit aus, es stellt u. d. M. teils einfache, teils zu größeren Aggregaten vereinigte Prismen dar.

0,3221 g verloren beim Erhitzen auf 200° 0,0535 g H_2O und lieferten 0,1628 g $PbSO_4$.[1])

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_{10}S_3Pbpb + 8H_2O$:		Gefunden:
$8 H_2O$	16,19	16,61 %

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_{10}S_3Pbpb$:		Gefunden:
Pb	41,65	41,41 %

Es zeigt sich also sowohl beim Bariumsalz als auch beim Bleisalz die schon bei den Sulfonen erwähnte Tatsache, daß von den Hydroxylwasserstoffen wieder nur einer durch das Metall ersetzt wird.

d) Einwirkung von Schwefelsäure bei 100—120°

Behandelt man das α-m-Oxytolylsulfon mit konzentrierter Schwefelsäure im Verhältnis von 1:4 durch 2 Stunden bei 100—120°, so tritt rasch Lösung ein. Nach Verdünnung mit Wasser, Absättigung mit Bleicarbonat, Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff in der Wärme (wegen der Schwerlöslichkeit des ersteren), Einengen im Vakuum erhält man eine sirupartige, schwach rötlich gefärbte Masse, aus der sich nach längerem Stehen oft büschelförmig angeordnete Krystallnadeln von α-m-Oxytolylsulfondisulfosäure abscheiden.

---

[1]) Die Blei- und Bariumbestimmungen wurden nach der von J. Obermiller angegebenen Methode ausgeführt. [Ber. **40**, 3645 (1907).]

Aus der sirupartigen Mutterlauge konnten selbst nach längerem Stehen keine feste Säure, wohl aber Salze erhalten werden, die wahrscheinlich der m-Kresol-6-sulfosäure entsprechen, wenn auch in bezug auf Krystallwassergehalt keine genaue Übereinstimmung herrscht.

Kaliumsalz: in Wasser leicht lösliche, blättchen- bis nadelförmige Krystalle.

0,2675 g lufttrockenes Salz gab beim Erhitzen auf 150° 0,0372 g H_2O ab und lieferte nach Betupfen mit H_2SO_4 und Glühen 0,0897 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_7H_7O_4SK + 2H_2O$:		Gefunden:
$2H_2O$	13,74	13,86 %
Berechnet für $C_7H_7O_4SK$:		Gefunden:
K	17,30	17,47 %

Das Salz bläht sich beim Erhitzen überaus stark auf.

Bariumsalz: viereckige, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

0,3685 g lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0733 g H_2O und hinterließen nach Behandlung mit H_2SO_4 und Glühen 0,1188 g $BaSO_4$.

Ber. für $(C_7H_7O_4Sba + 2H_2O) + 3H_2O$:		Gefunden:
$3H_2O$	19,80	19,89 %
Ber. für $C_7H_7O_4Sba + 2H_2O$:		Gefunden:
Ba	23,54	23,68 %

Bleisalz: undeutlich krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Das enthaltene Krystallwasser entweicht vollständig erst bei 170°, wo aber bereits Zersetzung der Substanz stattfindet.

0,2098 g lufttrockene Substanz ergaben bei der Bleibestimmung 0,0881 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_7H_7O_4Spb + 4H_2O$:		Gefunden:
Pb	28,55	28,69 %

Claus und Krauss[1]) fanden für das Kaliumsalz die Zusammensetzung $C_7H_7O_4SK + 2^1/_2 H_2O$, für das Bariumsalz, das entgegen den hier gemachten Beobachtungen[2]) schon bei 90° Zersetzung erleidet, die Formel $C_7H_7O_4Sba + {}^1/_2 H_2O$, für das Bleisalz wurde keine Analyse angeführt, sondern dieses nur als das unbeständigste aller Salze der Monosulfosäure bezeichnet.

Ob bei Anwendung höherer Temperatur (180°) neben der Kresolmonosulfosäure eine Kresoldisulfosäure, gebildet durch

[1]) Ber. **20**, 3089 (1887).

[2]) Vgl. auch Monatsh. **40**, 387 (1919).

Spaltung der Oxytolylsulfondisulfosäure, entsteht, ähnlich der Beobachtung beim p-Oxytolylsulfon[1]), konnte wegen Materialmangel nicht mehr festgestellt werden.

e) Um einen weiteren Anhaltspunkt zur Feststellung der Konstitution des α-m-Oxytolylsulfons zu bekommen, wurde nach Michael und Adair[2]) versucht, das Sulfon durch Einwirkung von m-Kresol-6-sulfosäure auf m-Kresol bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd bei 170° im Bombenrohr zu erhalten. Tatsächlich gelang es, aus der nach dem Erhitzen von 5 g Säure, 5 g m-Kresol und 5 g Phosphorpentoxyd unter den angegebenen Bedingungen zurückbleibenden gelbbraunen Masse durch Ausschütteln mit Äther, Digerieren der ätherischen Flüssigkeit mit Sodalösung und Zersetzen der letzteren mit Salzsäure eine gelbliche Masse zu erhalten, die nach Reinigung mit Methylalkohol und Ausfällen aus der alkoholischen Lösung mit Wasser weiße Nadeln bildete. Durch den Schmelzpunkt, durch die Krystallform und andere Eigenschaften wurden sie als α-m-Oxytolylsulfon gekennzeichnet; ein weiterer Hinweis für den Eintritt der Sulfongruppe in der Stellung 6.

II. Abkömmlinge des β-m-Oxytolylsulfons

Dieses Sulfon bildet sich, wenn auch in viel geringerer Menge, bei der Einwirkung von Vitriolöl auf m-Kresol neben dem vorhin besprochenen.[3]) Es ist aber nur in heißem Methylalkohol löslich, während es in kaltem fast unlöslich ist. Das β-Sulfon krystallisiert mit 1 Molekül Krystallalkohol und zeigt einen Schmelzpunkt von 196—197°. Versuche bei Gegenwart von Katalysatoren, wie z. B. Quecksilber, Vanadinsäure, die Ausbeute an β-Sulfon gegenüber dem α-Sulfon zu erhöhen, gaben ein negatives Resultat.

a) Einwirkung von Natriumcarbonat auf das β-m-Oxytolylsulfon

In eine kochende wäßrige Lösung von Natriumcarbonat wird so lange β-Sulfon eingetragen, bis ein Teil davon un-

[1]) Monatsh. **37**, 605 (1916).
[2]) Ber. **10**, 583 (1877).
[3]) Monatsh. **40**, 383 (1919).

gelöst bleibt. Nach dem Filtrieren scheidet sich aus der klaren Lösung zunächst unzersetztes Sulfon ab. Beim Einengen der Lösung im Vakuum scheiden sich dann weitere Krystalle ab, die nach Umlösen aus Wasser u. d. Mikr. einheitlich aussehende prismatische Krystalle, die zu Büscheln vereinigt sind, darstellen.

0,2644 g lufttrockener Substanz lieferten 0,0315 g Na_2SO_4.
0,0968 g verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0028 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{27}O_8S_2Na+H_2O$:		Gefunden:
H_2O	3,02	2,89 %
Na	3,86	3,86 „

Beim Erhitzen auf mehr als 100° findet Zersetzung statt, erkenntlich durch Braunfärbung und Bildung eines aus feinen Nadeln bestehenden Sublimates, das einen Schmelzpunkt von 195° zeigt und dem β-m-Oxytolylsulfon entspricht. Es wird also dem hier beschriebenen Natriumsalz die Formel

$$C_6H_3.CH_3.ONa—SO_2—OH.CH_3.C_6H_3 + C_6H_3.CH_3.OH—SO_2—OH.CH_3.C_6H_3 + H_2O$$

zukommen. Ähnliche Verbindungen bei den Phenolen und beim Dioxydiphenylsulfon wurden von Gentsch[1]) und von Zehenter und Fauser[2]) gewonnen.

Die Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung konnte wegen Materialmangel nicht untersucht werden.

b) Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das β-m-Oxytolylsulfon bei gewöhnlicher Temperatur

Das Sulfon wurde mit der 4-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure vermischt, wobei nach vorübergehender Lösung in einigen Tagen Festwerden der Masse eintrat. Es folgte Verdünnen mit Wasser, Absättigen mit Bleicarbonat und Zersetzung des gebildeten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Die Lösung der gebildeten Säure wurde im Vakuum eingeengt, nach einiger Zeit krystallisierten große, rhombisch geformte Plättchen vom Schmp. 139—140° aus; in Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol leicht löslich, in Äther und Benzol schwer löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rot-

[1]) Chem. Zentralbl. **1905**, I, 313.
[2]) Dies. Journ. [2] **117**, 237 (1927).

braune Färbung, die auf Alkoholzusatz nicht verschwindet, mit Barytwasser entsteht ein weißer, krystallinischer Niederschlag.

0,3373 g verloren bei 100° 0,0517 g H_2O.

0,2733 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3822 g CO_2 und 0,0855 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_{10}S_3 + 4^1/_2 H_2O$:		Gefunden:
$4^1/_2 H_2O$	15,61	15,33 %
Berechnet für $C_{14}H_{14}O_{10}S_3$:		Gefunden:
C	38,33	38,14 %
H	3,22	3,50 „

Man kann daher annehmen, daß sich, ähnlich wie bei der Einwirkung von Schwefelsäre auf α-m-Oxytolylsulfon, eine α-m-Oxytolylsulfondisulfosäure, hier eine β-m-Oxytolylsulfondisulfosäure gebildet hat.

Kaliumsalz: büschelförmig angeordnete Nadeln.

0,2787 g vakuumtrockene Substanz verloren bei 100° 0,0330 g H_2O.

0,2457 g, bei 100° getrocknet, gaben nach Behandlung mit H_2SO_4 0,1432 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_{10}S_3K_4 + 4^1/_2 H_2O$:		Gefunden:
$4^1/_2 H_2O$	12,07	11,84 %
Berechnet für $C_{14}H_{10}O_{10}S_3K_4$:		Gefunden:
K	26,48	26,17 %

Bemerkenswert ist, daß in diesem Salze nicht bloß die Wasserstoffatome der Sulfogruppen, sondern auch die der Hydroxylgruppen durch Kalium ersetzt sind.

c) Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf β-m-Oxytolylsulfon bei höherer Temperatur

Erhitzt man das Sulfon mit der 8-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf 100—120° durch mehrere Stunden, so bildet sich eine klare Lösung, welche beim Erkalten keinerlei feste Substanz mehr abscheidet. Die nach dem Neutralisieren mit Bleicarbonat erhaltenen Bleisalze, von denen das schwerer lösliche vom leichter löslichen durch Krystallisation leicht zu trennen ist, gaben bei der Bleibestimmung Zahlen, die das erstere als basisches Salz einer Kresoldisulfosäure, das zweite als das neutrale einer Kresolmonosulfosäure erkennen ließen.

Ob hier Salze noch unbekannter Säuren vorliegen, konnte einstweilen nicht festgestellt werden, es muß genügen anzugeben, daß unter den angegebenen Bedingungen keine Oxy-

tolylsulfondisulfosäure mehr entsteht, sondern nur eine Kresoldi- und -monosulfosäure.

d) Einwirkung von Brom auf das β-m-Oxytolylsulfon

Läßt man auf in Äther verteiltes Sulfon tropfenweise Brom einwirken in einer Menge, wie sie der Gleichung

$$C_{14}H_{14}O_4S + 6\,Br_2 \longrightarrow C_{14}H_8O_4SBr_6 + 6\,BrH$$

entspricht, so scheidet sich unter Entweichen von Bromwasserstoff eine gelb gefärbte Masse ab; sie wurde filtriert, mit kaltem Wasser bis zum Aufhören der Bromreaktion gewaschen, im Vakuum getrocknet und zur Trennung vom unzersetzten Sulfon mit kaltem Alkohol behandelt, wobei das letztere ungelöst zurückblieb. Die siedende alkoholische Lösung des Bromderivates wurde mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach längerem Stehen scheidet sich das Bromderivat in Form farbloser, langer Nadeln aus; Schmp. 220° unter Zersetzung.

0,1904 g lufttrockene Substanz gaben nach Carius 0,2400 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4SBr_4$:		Gefunden:
Br	53,85	53,65 %

Krystallwasser wurde keines gefunden.

Das hier gewonnene Bromderivat entspricht daher einem Tetrabrom-β-m-oxytolylsulfon; es sei darauf hingewiesen, daß das α-m-Oxytolylsulfon eine ähnliche Verbindung bildet.

Schließlich werde erwähnt, daß Versuche mit Hilfe der Reaktion von Michael und Adair, die beim α-Sulfon zu einem günstigen Ergebnis führten, beim β-Sulfon versagten, so daß die Frage, ob die Sulfongruppe beim Kohlenstoffatom 2 oder 4 eingreift, nicht sicher entschieden werden kann.

III. Ergänzungen zur Kenntnis der m-Kresolmonosulfosäuren

Gelegentlich der Untersuchung der vorhin erwähnten Sulfone wurden auch die bei ihrer Gewinnung sich als Nebenprodukte bildenden Sulfosäuren, die m-Kresol-6-sulfosäure und die m-Kresol-4-sulfosäure, nochmals geprüft und dabei einige Ergebnisse erzielt, die in der zur Verfügung stehenden Literatur nicht vorgefunden werden konnten.

Die Trennung der beiden Säuren geschah entweder in der bereits früher angegebenen Art[1]) oder auf dem Umwege über die basischen Bariumsalze, von denen das der m-Kresol-6-sulfosäure in Wasser schwer, das der m-Kresol-4-sulfosäure in Wasser verhältnismäßig leicht löslich ist. Durch Zersetzen dieser basischen Salze mit Kohlensäure können die normalen Bariumsalze und aus diesen durch Zersetzung mit Schwefelsäure die freien Säuren gewonnen werden. Erwähnenswert scheint, daß entgegen der Angabe von Claus und Dreher[2]), daß das m-Kresol unter keinen Umständen eine zur Hydroxylgruppe orthoständige Monosulfosäure bildet, dies doch der Fall zu sein scheint, wie dies aus der früher erwähnten Arbeit von Haworth und Lapworth und aus unseren Arbeiten hervorgeht. Die Beobachtung der Abspaltung der Sulfogruppe und Eintreten von Brom für sie wurde auch hier gemacht.

m-Kresol-6-sulfosäure gibt in wäßriger Lösung, mit Brom im Überschusse versetzt, neben viel 2,4,6-Tribromkresol noch einen zweiten bromhaltigen und schwefelfreien Körper, allerdings nur in sehr geringer Menge, der sich vom ersteren durch schwere Löslichkeit in Alkohol, höheren Schmelzpunkt und andere Färbung unterscheidet. Er ist orange gefärbt, besteht aus kleinen, kugelförmigen Gebilden, die aus feinen Nädelchen zusammengesetzt sind. Näheres kann einstweilen über diesen Körper nicht mitgeteilt werden, vielleicht liegt ein isomeres Tribromkresol vor.

Beim Bromieren der m-Kresol-6-sulfosäure in Eisessiglösung oder in ätherischer Suspension oder ihres Kaliumsalzes in wäßriger Lösung konnte nur die Bildung von 2,4,6-Tribromkresol beobachtet werden.

Von der m-Kresol-4-sulfosäure wurde zunächst die freie Säure selbst dargestellt und analysiert, was bis jetzt noch nicht der Fall war. Sie wurde aus dem Bariumsalze durch Zersetzung mit Schwefelsäure gewonnen; im Vakuum krystallisiert die Säure in Nadeln aus, welche oft eine Länge von mehreren Zentimetern erreichen und äußerst hygroskopisch sind. Schmp. 109—110°. In Wasser, Methylalkohol, Aceton

---

[1]) Monatsh. **40**, 387 (1919).
[2]) Dies. Journ. [2] **39**, 366 (1889).

findet leicht Lösung statt, weniger leicht in Äthylalkohol, ungelöst bleibt die Säure in Äther und Chloroform. Eine Krystallwasserbestimmung ließ sich wegen der außerordentlichen Hygroskopizität nicht gut durchführen, daher die bei 100° getrocknete Substanz der Verbrennung unterworfen wurde.

0,2600 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,4223 g CO_2 und 0,1092 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_8O_4S$:		Gefunden:
C	44,65	44,30 %
H	4,29	4,69 „

Von den Salzen dieser Säure wurde außer den bereits bekannten und analysierten noch das Kupfersalz durch Fällen der wäßrigen Lösung des Bariumsalzes mit Kupfervitriollösung hergestellt. Dasselbe besteht, wie bereits von Haworth und Lapworth angegeben, aus smaragdgrünen, verfilzten Nadeln.

0,2029 g lufttrocken, verloren bei 100° 0,0275 g H_2O und hinterließen nach dem Glühen 0,0284 g CuO.

Berechnet für $[C_7H_7O_4Scu + H_2O] + 2H_2O$:		Gefunden:
$2H_2O$	13,24	13,55 %
Berechnet für $C_7H_7O_4Scu + H_2O$:		Gefunden:
Cu	13,23	12,94 %

Weiter wurde das Verhalten der m-Kresol-4-sulfosäure gegenüber Brom gepüft.

Die wäßrige Lösung der Säure wurde so lange mit Bromwasser versetzt, bis Brom sicher im Überschusse vorhanden war. Aus der milchartig aussehenden Flüssigkeit schieden sich nach längerem Stehen einerseits ein weißer, voluminöser, andererseits ein gelber, am Boden sich ansetzender Körper ab. Die beiden Substanzen konnten auf mechanischem Wege voneinander getrennt werden, besser gelang die Trennung durch Methylalkohol, in dem die weiße Substanz sehr leicht, die gelbe fast unlöslich war. Aus der methylalkoholischen Lösung wurden durch Fällen mit heißem Wasser nach dem Erkalten lange, weiße Krystallnadeln erhalten: 2,4,6-Tribromkresol.

Der in Methylalkohol unlösliche gelbe Körper wurde aus Chloroform umkrystallisiert: sternförmig gruppierte Nadeln vom Schmp. 131° unter Zersetzung.

0,2008 g lufttrockene Substanz gaben 0,3302 g AgBr.
0,2729 g luftrockene Substanz lieferten 0,2408 g CO_2 und 0,0309 g H_2O.

Berechnet för $C_6H.CH_3.OH.Br_3$:		Gefunden
C	24,37	24,08 %
H	1,46	1,28 „
Br	69,55	69,99 „

Da sich dieses Tribromkresol von der m-Kresol-4-sulfosäure ableitet und die Sulfogruppe durch Brom ersetzt wurde, so können ihm, da die Stellung 2, 4, 6 nicht in Betracht kommt, für Brom nur die Stellungen 2, 4, 5 oder 4, 5, 6 zukommen.

Bemerkenswert ist, daß, wenn man die Bromierung bei Gegenwart von Äther vornimmt, sich nur 2,4,6-Tribromkresol bildet und unveränderte m-Kresol-4-sulfosäure zurückbleibt.

Bei der Bromierung des Kaliumsalzes der m-Kresol-4-sulfosäure in wäßriger Lösung wurde ebenfalls der Hauptsache nach 2,4,6-Tribromkresol erhalten, aus der Mutterlauge konnte beim Einengen eine in weißen Blättchen krystallisierende Substanz erhalten werden, welche bei der qualitativen Analyse außer einem Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff noch einen solchen an Brom, Schwefel und Kalium zeigte. Eine Kaliumbestimmung der bei 140° getrockneten Substanz ergab:

0,1931 g lieferten 0,0431 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_7H_5O_4SBr_2K$:		Gefunden:
K	10,18	10,02 %

Es liegt also wahrscheinlich ein dibrom-m-kresol-4-sulfosaures Kalium vor, dessen nähere Untersuchung noch erfolgen soll.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle

p-Methoxyzimtaldehyd und p-Methoxy-5-phenylpentadienal-1

Von **D. Vorländer** und **Kurt Gieseler**

(Eingegangen am 8. Januar 1929)

Das Ausgangsmaterial zu den folgenden Versuchen, der p-Methoxyzimtaldehyd, ist von Wiedemann und Scholtz zuerst beschrieben worden.[1]) Das Phenylhydrazon des enhomologen p-Methoxyphenyl-5-phenylpentadienals erwähnt W. König.[2]) Wir haben in Fortsetzung unserer Versuche über die krystallinisch flüssigen Eigenschaften versucht, den Aldehyd mit 2 C=C-Bindungen und auch die bislang in der Literatur nicht verzeichnete p-Methoxyphenyl-pentadiensäure oder p-Methoxycinnamylidenessigsäure darzustellen. Das Pentadienal wurde nur in annähernd reiner Form isoliert und die weitere Kondensation mit Acetaldehyd verlief noch viel schwieriger als bei den nicht p-methoxylierten Verbindungen. Leichter gelangten wir zu reiner Pentadiensäure, der p-Methoxycinnamylidenessigsäure. Durch die p-Methoxygruppe werden die kr.fl. Eigenschaften im Vergleich mit den nicht p-substituierten Substanzen gesteigert; man wird auf diesem Gebiete kaum arbeiten können, ohne die kr.fl. Erscheinungen zu berücksichtigen. Eine Zunahme der kr.fl. Eigenschaften zeigt sich in der Reihe:

p-Methoxybenzoesäure (Anissäure) in Mischungen latent monotr. kr.fl.[3]) Schmp. I 156°. II 184°,

p-Methoxyzimtsäure[4]) (Transform) enantiotrop kr.fl. Schmp. I 187°. II 171°,

p-Methoxycinnamylidenessigsäure (Transform) enantiotrop kr.fl. Schmp. I 220°. II 178°

---

[1]) Ber. **36**, 853 (1903); Ber. **28**, 368 (1895).

[2]) Ber. **58**, 2559 (1925).

[3]) Vorländer, Ber. **40**, 1966 (1907); R. Walter, Ber. **58**, 2303 (1925).

[4]) van Romburgh, Akad. d. Wissenschaften, Amsterdam 1900.

und ebenso in der Reihe der Abkömmlinge des Anisaldehyds, Methoxyzimtaldehyds und Methoxypentadienals durch den Zutritt der ersten und zweiten C:C-Bindung.

Beschreibung der Versuche

p-Methoxyzimtaldehyd

Zu einer Lösung von 100 g Anisaldehyd in 200 ccm Methanol gibt man 100 g 50prozent. wäßrigem Acetaldehyd und unter Kühlung auf 5—10° langsam 100 g 5prozent. Natronlauge. Nach 2—3stündigem Stehen in der Kälte trübt sich die Mischung mehr und mehr; nach 5 Stunden wird das unter Schütteln abgeschiedene rötlich-gelbe Öl mit Äther getrennt, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum destilliert (110 g Rohöl). Bei 8—10 mm gehen bis 160° unveränderter Anisaldehyd neben Aldol und Crotonaldehyd über (60—65 g); aus der Fraktion 160—180° gewinnt man den p-Methoxyzimtaldehyd (20—23 g) und bis 215° kann man ein dickflüssiges rotbraunes Öl (2 g) übertreiben, das p-Methoxyphenylpentadienal enthält; aus letzterem krystallisiert bisweilen in farblosen Blättchen eine ungesättigte Säure (p-Methoxyhydro-cinnamylidenessigsäure, Schmp. 136° bis 138° aus; als Rückstand im Destillierkolben bleibt ein dunkelbraunes, spröde erstarrendes Harz (etwa 20 g). Das bei 160—180° siedende Öl ergibt bei der zweiten Vakuumdestillation 19 g nahezu reinen, bei 167—169° (8—10 mm) übergehenden p-Methoxyzimtaldehyd, der aus Weingeist in gelblich weißen Blättchen krystallisiert; Schmp. 58°. Der Aldehyd riecht nicht mehr nach Anisaldehyd. Gelegentlich wurde bei diesen Destillationen nach einem isomeren Aldehyd gefahndet, aber die einzelnen Fraktionen gaben mit Aminen immer die gleichen Kondensprodukte, und der aus Alkohol krystallisierte Aldehyd hatte den schon von Scholtz angegebenen Schmelzpunkt. Die nicht völlig zum Erstarren zu bringenden, höher siedenden Fraktionen sind nach unserer Meinung Mischungen von p-Methoxyzimtaldehyd mit Pentadienal und dessen Nebenprodukten.

p-Methoxyzimtaldehyd und Amine

Die folgendenden Verbindungen entstehen aus einem molekularen Gemisch der Komponenten in alkoholischer Lösung.

Anilin: gelbe Blättchen aus Benzol; Schmp. 125° (korr.); geringe Überkühlung der amorphen Schmelze; kaum kr.fl.; mit konz. H_2SO_4 gelb.

Berechnet für $C_{16}H_{15}ON$:		Gefunden:
N	5,9	6,0 %

p-Toluidin: hellgelbe Blättchen aus Alkohol; Schmp. 126° und 138° (korr.); aus Benzol Schmp. 122° und 129° korr.; enantiotrop kr.fl. Schlieren; mit konz. H_2SO_4 orangerot.

Berechnet für $C_{17}H_{17}ON$:		Gefunden:
N	5,6	5,5 %

p-Chloranilin: hellgelbe Blättchen aus Alkohol; Schmp. II 133° und I 147° korr.; enantiotrop kr. fl. Schlieren; 2 feste Phasen.

am. fl. ⇄ kr. fl. ⇄ kr. fest II
kr. fest I

p-Aminophenol: schmutzig gelbes Krystallpulver aus Choroform–Alkohol, schwer löslich in Aceton, Benzol, Chloroform; schmilzt bei etwa 196° zu dunkelbraunem Lack, der nach dem Erkalten und Wiederanwärmen kr. fest wird; nicht kr. fl.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
N	5,5	5,7 %

p-Anisidin: hellgelbe Krystallflitter aus Methanol; Schmp. II 167° und I 180° (korr.); enantiotr. kr. fl. Schlieren; erstarrt zu kr. fest I, das beim Anwärmen in kr. fest II übergeht; mit konz. H_2SO_4 orangerot.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_2N$:		Gefunden:
N	5,3	5,4 u. 5,5 %

p-Phenetidin: hellgelbe Blättchen aus Alkohol oder Benzol; Schmp. II 146° und I 181° (korr.); sowohl hier als bei Anisidin lagen die oberen Schmelzpunkte I von Derivaten aus anisaldehydhaltigem p-Methoxyzimtaldehyd höher als bei reinem p-Methoxyzimtaldehyd (I 189° statt 181°); enantiotr.

kr. fl. Schlieren; 2. kr. feste Phase fraglich; mit konz. H_2SO_4 rotbraun.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
N	5,0	5,1 %

p-Aminoazobenzol: orangerote Krystalle (Blättchen) aus Benzol; enantiotr. kr. fl. mit großem Existenzgebiet, Schlieren. Schmp. II 168° (korr.), Schmp. I bei etwa 240° (wegen Dunkelfärbung der Schmelze undeutlich); mit konz. H_2SO_4 dunkel violett.

Berechnet für $C_{22}H_{19}ON_3$:		Gefunden:
C	77,4	77,3 %
H	5,6	5,9 „
N	12,3	12,5 „

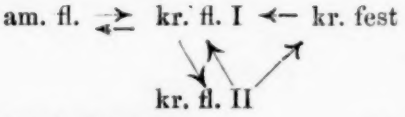
p-Aminobenzoesäure: gelbe, zu Büscheln geordnete Nädelchen aus Alkohol; Schmp. 200—202° zu trüber brauner kr. Flüssigkeit; bei weiterem Erhitzen zersetzt, so daß die amorphe Schmelze nicht erreichbar ist.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_3N$:		Gefunden:
N	5,0	4,9 %

p-Aminobenzoesäureäthylester: gelbes Krystallpulver aus Alkohol; Schmp. II 97° und I 129° (korr.); enantiotr. kr. fl. in dünner Schicht einachsig.

Berechnet für $C_{19}H_{19}O_3N$:		Gefunden:
N	4,5	4,7 %

p-Aminozimtsäureäthylester: hellgelbe spröde Krystallmasse aus Benzol; Schmp. II 134° und I 188° (korr.) (geringe Zersetzung); enantiotrop kr. fl.; beim Abkühlen der amorphen Schmelze erscheint kr. fl. I in Schlieren, dann kr. fl. II zähflüssig, einachsig, leicht zu überkühlen; beide kr. fl. Phasen sind optisch-positiv. Eine Stäbchen- oder Pockenphase wird nicht sichtbar.



Berechnet für $C_{21}H_{21}O_3N$:		Gefunden:
N	4,2	4,3 %.

β-Naphthylamin: längliche gelbe Blättchen aus Benzol; Schmp. 171°; monotr. kr. fl. Schlieren.

Berechnet für $C_{20}H_{17}ON$:		Gefunden:
N	4,9	5,1 %.

Phenylhydrazin: Das Hydrazon ist von Scholtz bereits beschrieben; ockergelbes Krystallpulver; Schmp. 138° (korr.); nicht kr. fl.

Hydrazin: beim Schütteln des Aldehyds mit wäßriger Hydrazinlösung; gelbe feine Blättchen oder Nadeln aus heißem Alkohol. Schmp. II 210—212° und I 231° (korr.); enantiotr. kr. fl.

p-Methoxyzimtaldehyd und Ketone.

Aceton: p-Methoxycinnamylidenaceton[1]) (Schmelzpunkt 108°) ist nicht kr. fl.; dagegen ist das Bis-p-Methoxycinnamylidenaceton[1]) enantiotr. kr. fl., Schmp. II 168°, Schmp. I 183° (korr.); erstarrt mit geringer Überkühlung sphärolithisch kr. fest. Bei Zusatz von Brom in Chloroformlösung wird die gelbe Lösung des Ketons zunächst dunkelgrün (Brom-A-Addukte[2]), dann rein gelb ohne erkennbare HBr-Entwicklung; Verbrauch 8,3 At. Brom; das Oktobromid B hinterbleibt beim Abdunsten der $CHCl_3$-Lösung in gelblich weißen Krystallen; diese sind aus Xylol umzukrystallisieren; Schmelzpunkt etwa 164° unter Zersetzung.

Berechnet für $C_{23}H_{22}O_3Br_8$:		Gefunden:
Br	64,9	64,2 %

Cyklopentanon: Die Bis-p-Methoxyzimtalverbindung, aus Pentanon, Aldehyd und Natronlauge in Methanollösung, bildet aus Eisessig oder Chloroform–Benzol orangerote Nadeln, die schiefe Auslöschungsrichtung haben; Schmelzpunkt (nach kurzem Sintern) 237° (korr.); schwach monotr. kr. fl. Bei der Einwirkung von Brom treten ähnliche Erscheinungen auf wie bei der Acetonverbindung, aber unter HBr-Entwicklung.

Berechnet für $C_{25}H_{24}O_3$:		Gefunden:
C	80,6	80,5 %
H	6,4	6,7 „

Cyclohexanon: Die Bis-p-Methoxyzimtalverbindung bildet aus Aceton oder Chloroform–Alkohol orangegelbe Nädelchen, die gerade auslöschen; Schmp. 201 und 212°;

[1]) Pfeiffer, Ann. Chem. 412, 327 (1916).

[2]) Vorländer, Ann. Chem. 341, 56 (1906); Ber. 58, 1288 (1925).

enantiotr. kr. fl.; 2. kr. feste Form ist möglich. Verhalten gegen Brom wie bei Pentanon.

Berechnet für $C_{26}H_{26}O_3$:		Gefunden:
C	80,8	80,5 %
H	6,8	6,9 „

Acetophenon[1]): schmilzt bei 118° und ist nicht kr. fl.

p-Oxyacetophenon: aus mit HCl-Gas gesättigter Eisessiglösung von Aldehyd und Keton entsteht dunkelblauer Niederschlag des Monohydrochlorids (Nadeln); das mit warmem Wasser in das gelbe p-Methoxyzimtal-p-oxyacetophenon übergeht; gelbe Krystalle aus Methanol; Schmp. 169°; die amorphe Schmelze ist leicht zu überkühlen; nicht kr. fl.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_3$:		Gefunden:
C	77,1	77,2 %
H	5,7	5,9 „

Das Natriumsalz sieht orangegelb aus.

p-Methoxyacetophenon: aus der voranstehenden p-Oxyverbindung durch Methylierung in alkalisch-wäßriger Lösung mit Dimethylsulfat; lange gelbe Nadeln aus Methanol; Schmelzpunkt 112; schwach monotr. kr. fl.

p-Acetoxyacetophenon: durch Acetylierung der p-Oxy-Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; lange verfilzte gelbe Nadeln; Schmp. 134°; monotr. kr.fl. Schlieren.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4$:		Gefunden:
C	74,5	74,3 %
H	5,6	5,6 „

p-Methoxy-5-phenylpentadienal-1, $CH_3O.C_6H_4.CH{:}CH.CH{:}CH.CHO$

Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 50 g p-Methoxyzimtaldehyd in 200 ccm Weingeist oder Methanol, 25 ccm Wasser und 25 ccm frisch destillierten Acetaldehyd gibt man tropfenweise 40 g 7 prozent. Natronlauge, so daß die Temperatur nicht über 10° steigt. Zunächst krystallisiert etwas p-Methoxyzimtaldehyd aus, der aber beim Umschütteln der Mischung mehr und mehr ölig wird. Nach 4—5 Stunden kann

[1]) Wiedemann und Scholtz, Ber. 36, 853 (1903).

man die Mischung durch Zusatz von Wasser, Neutralisation mit Essigsäure, Trennung des Öls mit Äher, Trocknen des Öls über Na_2SO_4 und durch Vakuumdestillation desselben aufarbeiten. 50 g Rohöl liefern bei 9—11 mm Druck von 160° bis 180° etwa 30 g unveränderten p-Methoxyzimtaldehyd, dann bis etwa 200° Mischungen verschiedener Aldehyde und von 203—211° etwa 2 g Öl, das man als vorwiegend aus Methoxyphenylpentadienal bestehend ansprechen kann; bei weiterem Erhitzen geht bei 210—220° ein zum Teil krystallinisch erstarrendes Öl über, das einen höheren, anscheinend minder gesättigten Aldehyd und Hydrocinnamylidenessigsäure (weiße Blättchen; Schmp. 136—138°) enthält, die nicht in dem Rohöl ursprünglich vorhanden war, sondern während der Destillation in der Hitze entstanden ist. Man könnte wohl durch Anwendung von mehr Acetaldehyd die Ausbeuten an Pentadienal vergrößern, erschwert aber damit die Trennung bei der Vakuumdestillation, denn es vergrößert sich alsdann die Menge des im Kolben zurückbleibenden Harzes.

Das Methoxyphenylpentadienal wurde nicht krystallinisch erhalten, sondern nur als dickflüssiges gelbes Öl, das keinen Anisaldehydgeruch mehr zeigt und sich an der Luft bald braun färbt. In Lösungen von Alkohol, Äther, Benzol usw. ist der Aldehyd einigermaßen haltbar. Läßt man eine gewogene Menge Aldehyd auf eine berechnete Menge Silberoxyd in wäßrigem Ammoniak einwirken (24 Stunden Schütteln), so entsteht ein Silberspiegel und etwa 50 % des Aldehyds werden zu p-Methoxycinnamylidenessigsäure oxydiert; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. II 176° und I 216—218° (korr.) enantiotr. kr. fl. Die Säuren werden unten genauer beschrieben.

p-Methoxyphenylpentadienal und Amine.

Die Kondensationen verlaufen viel langsamer als mit p-Methoxyzimtaldehyd, und man muß die alkoholischen Lösungen der Komponenten erwärmen, alsdann erkalten und längere Zeit stehen lassen, da auch die Krystallisationsgeschwindigkeit der Arylidenamine mit Verlängerung der Kette abnimmt. Der benutzte Aldehyd war frisch destilliert und bei 205—210° unter 14 mm Druck übergegangen. Er

enthielt zweifellos vorwiegend Dienal, aber außer diesem noch andere Aldehyde; zuweilen kann man durch fraktionierte Abscheidung der Arylidenamine verschieden schmelzende kr. fl. Teile absondern: p-Anisidinverbindung a) Schmp. II 178° und I 250°, b) II 192° und I 220°. p-Phenetidinverbindung a) II 154° und I 201°, b) II 167° und I 217°.

Beim Umkrystallisieren aus Benzol bleiben die Methoxyzimtalverbindungen als die leichter löslichen in den Mutterlaugen.

Anilin: hellgelbe Blättchen aus Benzol; Schmp. II 125° und I 135° (korr.); enantiotr. kr. fl. Schlieren; keine Überkühlung.

p-Toluidin: hellgelbe Blättchen aus Benzol; Schmelzpunkt II 133° und I 180° (korr.) enantiotr. kr. fl. Schlieren.

p-Anisidin: gelbe Blättchen aus Benzol; Schmp. II 192° und I 218—220° (korr.) enantiotr. kr. fl. Schlieren.

Berechnet für $C_{19}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
C	77,8	77,8 %
H	6,5	6,6 „

p-Phenetidin: gelbe Blättchen aus Benzol; Schmelzpunkt II 167° und I 217° (korr.); enantiotr. kr. fl. Schlieren.

Berechnet für $C_{20}H_{21}O_2N$:		Gefunden:
C	78,2	78,0 %
H	6,8	6,9 „

p-Aminoazobenzol: orangefarbene Blättchen aus Benzol; Schmp. II 174° (korr.) und I nicht erkennbar, da die Schmelze beim Erhitzen dunkelbraun aussieht; enantiotr. kr. fl. Schlieren.

Berechnet für $C_{24}H_{21}ON_3$:		Gefunden:	
C	78,5	78,2	78,4 %
H	5,7	6,1	6,1 „
N	11,5	11,7	— „

β-Napthylamin: gelbe Blättchen aus Benzol; Schmelzpunkt II 162° und I 200° (korr.); enantiotr. kr. fl.; keine wesentliche Überkühlung der amorphen Schmelze.

Phenylhydrazin: grünlich gelbe Blättchen aus Benzol, die sich an der Luft bald bräunlich färben; Schmp. II 174° und I etwa 183° (korr.) unter Dunkelfärbung und Zersetzung; enantiotr. kr. fl. Schlieren; König gibt den Schmp. 168° an.

Versuche, den Aldehyd mit Ketonen und mit Malonsäuren zu kondensieren, hatten keinen rechten Erfolg (harzige Produkte).

Untersuchung der Nebenprodukte der Dienaldarstellung

Aus dem bei 210—225° unter 9—12 mm Druck übergehenden Öl erhält man nach Abscheidung der Säuren Kondensprodukte mit Aminen, deren Schmelzpunkte sehr verschieden sind von denen der Derivate des Pentadienals. Wir erhielten nach längerem Stehen eine kr. fl. Anisidinverbindung in hellgelben Blättchen, Schmp. II 213° und I 310°; enantiotr. kr. fl. Schlieren. Die Phenetidinverbindung, gleichfalls enantiotr. kr. fl., schmolz II bei 191° und I bei 294°; die Amidoazobenzolverbindung, enantiotr. kr. fl. Schmp. II 205° und I oberhalb 340°; letztere mit einer zweiten monotrop. kr. fl. Phase in Stäbchen und Pocken. Auffallend ist die verhältnismäßig helle Färbung dieser Kondensprodukte und das geringere Aufnahmevermögen für Brom, woraus man folgern könnte, daß nicht nur en-homologe Aldehyde, sondern auch teilweise hydrierte Aldehyde in den höher siedenden Ölen enthalten sind.

Erweisen läßt sich eine solche Hydrierung während der Vakuumdestillation — die Öle waren vordem sorgfältig mit verdünnter Sodalösung gewaschen und enthielten keinerlei Säuren — durch Untersuchung der aus den über 210° siedenden Ölen krystallinisch fest abgeschiedenen Säure. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Weingeist–Wasser(1:3) ließ sich der Schmelzpunkt der Säure von 119—130° auf 136° bis 138° erhöhen. Die Säure entfärbt Permanganatlösung und verbraucht in belichteter Chloroformlösung 2 Br-Atome, enthält demnach nur 1 C:C-Bindung; sie erwies sich als p-Methoxy-α,β-hydrocinnamylidenessigsäure.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	69,9	69,4 %
H	6,8	7,1 „
Äquiv.-Gew.	206	201

Bei der Oxydation der in Alkalilauge gelösten Säure mit Permanganatlösung (in der Kälte) bilden sich Oxalsäure und

— durch Ausäthern gewonnen — p-Methoxyphenylpropionsäure[1]); aus Äther büschelförmige Nadeln; Schmp. 99—100° (nach dem Trocknen); durch Vergleich mit p-Methoxyhydrozimtsäure (Mikrountersuchung und Mischschmelzpunkt) identifiziert. Demnach besteht die als Nebenprodukt der Vakuumdestillation gewonnene Säure aus p-Methoxy-α,β-hydrocinnamylidenessigsäure. Wir haben diese Säure auf anderem Wege dargestellt und ihre Eigenschaften (Schmp. 137° bis 138° bestätigt.[2]) Anzunehmen ist, daß sich zunächst durch Reduktion in der Hitze der Vakuumdestillate die β,γ-ungesättigte Säure bildet, und diese sich dann umlagert.

[1]) Perkin, J. 1877, 792.
[2]) Vgl. die folgende Abhandlung.

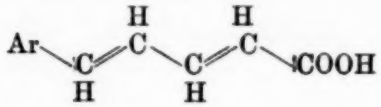
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle

p-Methoxycinnamylidenessigsäure

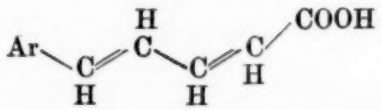
Von **D. Vorländer** und **Kurt Gieseler**

(Eingegangen am 8. Januar 1929)

p-Methoxy-5-phenylpentadiensäure-1 (oder p-Methoxycinnamylidenessigsäure) könnte ihren zwei Doppelbindungen zufolge in mindestens vier raumisomeren Formen existieren, von denen die durch CO_2-Abspaltung aus Cinnamylidenmalonsäure entstehende, die am schwersten lösliche, höchst schmelzende, stabilste und am stärksten krystallinisch flüssige Säure (Schmp. II 179° und I 223°) vermutlich als trans-trans-Form anzusprechen ist:



Die übrigen Säuren, die wir fassen konnten, lagern sich im Sonnenlicht (bei Gegenwart von etwas Jod) in diese Säure um. Bei der CO_2-Abspaltung bildet sich nebenher eine zweite niedriger schmelzende (Schmp. 128—131°) und nicht kr. fl. Säure[1]), der man die trans-cis-Struktur zuschreiben darf:



Aus beiden Säuren entsteht mit Natriumamalgam die gleiche β,γ-Hydrosäure. Zu den durch Ultraviolett-Belichtung entstehenden, ebenfalls nicht kr. fl. zwei Säuren oder Säuregemischen (Schmp. 106—111° und 90—96°) müssen wir hervorheben, daß wir diese bisher in zu kleinen Mengen erhielten um darüber urteilen zu können. Zweifellos ist das Problem der Isomerie dieser Säuren noch viel verwickelter als das der Zimtsäureformen.

---

[1]) Stoermer, Ber. **44**, 639 (1911); **61**, 2323 (1928); Vorländer, Z. physik. Chem. **105**, 225 (1923).

Beschreibung der Versuche

p-Methoxy-cinnamylidenmalonsäure erhält man aus Methoxyzimtaldehyd (3,0 g), Malonsäure (3,0 g) und Eisessig (7 ccm) bei 16 stündigem Erwärmen auf 50—60°, oder auch durch Kondensation von 1,6 g Aldehyd mit 1,3 g Malonsäure, 1 ccm wäßrigem konz. Ammoniak (spez. Gew. 0,925) und 5 ccm Alkohol durch $^1/_4$ stündiges Erhitzen im siedenden Wasser, so daß der Alkohol verdampfen kann. Aus der alkalischen Lösung der rohen Säure fällt die Cinnamylidenmalonsäure mit verd. H_2SO_4 in orangegelben Flocken aus, die bald ziegelrote Färbung annehmen.

Beim Umkrystallisieren aus Wasser–Alkohol (1 : 1) entstehen orangefarbige Nadeln, die sich beim Erwärmen auf 95—100° ziegelrot färben, dann unter Zersetzung bei 182° schmelzen. Die orangefarbige Säure enthält 1 Mol Krystallwasser, das neben P_2O_5 im Vakuum entweicht:

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_5 . H_2O$:		Gefunden:	
C	58,7	58,9	58,5 %
H	5,3	5,3	5,4 „
H_2O	6,8	6,9	— „

Die ziegelrote Säure ist wasserfrei:

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_5$:		Gefunden:
C	62,9	62,8 %
H	4,8	5,2 „

kr. fl. p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure.

Durch CO_2-Abspaltung aus der Malonsäure erhält man je nach den äußeren Bedingungen die hochschmelzende kr. fl. Säure oder die niedriger schmelzende nicht kr. fl. Allosäure. Durch Erhitzen der Malonsäure mit wenig Pyridin über freiem Feuer entsteht vorwiegend die kr. fl. Säure; umkrystallisiert aus Aceton–Wasser; hellgelbe Nadeln; Schmp. II 178° und I 218 bis 222° (Zersetzung). Erhitzt man die Malonsäure mit Essigsäureanhydrid oder mit Chinolin, so gewinnt man neben dieser Säure mehr oder weniger nicht kr. fl. Allosäure (Schmelzpunkt 128—130°). Zur Darstellung der stabilen kr. fl. Säure erwärmt man 15 g Methoxyzimtaldehyd, 15 g Malonsäure, 10 ccm Pyridin und einige Tropfen Piperidin am Steigrohr etwa 2 Stdn.

im Wasserbade, dann einige Minuten über freiem Feuer, bis die CO_2-Entwicklung beendet ist.

Beim Eingießen des Gemisches in eisgekühlte verd. H_2SO_4 scheidet sich die p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure in gelben Flocken ab, die sich beim Absaugen und Waschen mit Wasser leicht zu einer klebrigen Masse zusammenballen. Man krystallisiert die rohe Säure aus Weingeist um; erhalten etwa 5 g Methoxycinnamylidenessigsäure; Schmp. II 179° und I etwa 222—223° (korr.); hellgelbe Nadeln; enantiotr. kr. fl. Die amorphe Schmelze wird unter geringer Zersetzung erreicht, wobei der Geruch nach Anisaldehyd auftritt; orangegelb mit konz. H_2SO_4.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3$:		Gefunden:	
C	70,6	70,3	70,6 %
H	5,9	6,6	6,4 „
Äquiv.-Gew.	204	204	205

Anlagerung von Brom: Die in Chloroform gelöste Säure nimmt im Sonnenlicht 4,2 At. Brom auf. Beim Abdunsten der Lösung hinterbleibt ein gelblich weißes Pulver; nicht umzukrystallisieren; doch bei Gegenwart von wenig Chloroform während der Bromierung fällbar als weißes Krystallpulver; Schmelzpunkt unter starker Zersetzung (HBr) bei etwa 180°.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3Br_4$		Gefunden:
Br	61,1	61,4 %

Die bis zum Schmelzen erhitzte und zersetzte Säure erstarrt krystallinisch zu unzersetzt schmelzenden Nadeln einer neuen nicht untersuchten Verbindung.

Ultraviolett-Belichtung.[1]) 2,7 g Säure in sodaalkalischer, auf Zimmertemperatur gekühlter Lösung wurden während 120 Stunden belichtet. An der Quarzglaswand waren einige gelbe Flocken sichtbar (Schmelzpunkt etwa 165—185°). Das mit verd. HCl ausgefällte Säuregemisch (2,5 g) wurde getrocknet und mit Petroläther (100 ccm) ausgekocht; ungelöst bleibt die Hauptmenge der unveränderten Säure; in Lösung gehen 0,6 g. Beim Umkrystallisieren dieser in Petroläther löslichen Säure aus sehr wenig Benzol und dann aus Aceton–Wasser wird ein Gemisch sichtbar: weißliche Nadeln und gelbe Krystalldrusen;

[1]) Stoermer, Ber. 44, 637 (1911).

letztere geben nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton–Wasser ein bei 90—96° und ein bei 106—110° schmelzendes Säuregemisch; beide sind nicht kr. fl. uud geben bei Belichtung der Benzollösung mit Sonnenlicht in Gegenwart von Jod die hochschmelzende kr. fl. Säure. Die nähere Untersuchung der nicht kr. fl. Säuren steht aus.

Methylester aus der kr. fl. Säure, Methanol und konz. H_2SO_4 im Wasserbade; weiße Blättchen aus Methanol; Schmelzpunkt 126°; nicht kr. fl.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	71,5	70,8 %
H	6,4	6,6 „

Äthylester der kr. fl. Säure scheidet sich aus dem Esterifizierungsgemisch mit Wasser ölig aus; erstarrt blättrig krystallinisch; aus Alkohol krystallisiert; Schmp. 66—68°; nicht kr. fl. Auch der n-Propylester, Schmp. 47—49°, ist nicht kr. fl.

Daß die kr. fl. Eigenschaften bei der Esterifizierung einer Säure zurück oder ganz verloren gehen, ist eine allgemein gültige Erscheinung.[1]) Anderseits werden die kr. fl. Eigenschaften durch Esterifizierung mit einem p-substituierten Phenol nicht zum Verschwinden gebracht (vgl. unten den Hydrochinonester).

Säurechlorid entsteht aus der kr. fl. Säure durch Erhitzen mit der 10fachen Menge Thionylchlorid im Wasserbad, wobei die Säure unter HCl-Abspaltung bald in Lösung geht. Beim Abdunsten des Thionylchlorids bleibt das Säurechlorid bisweilen in Form weißer, sternförmig geordneter Nadeln zurück; Schmelzpunkt etwa 110°; geht mit wasserhaltigen Lösungsmitteln sehr leicht in die kr. fl. Säure über. Zur weiteren Verarbeitung diente die Lösung des Chlorids in trockenem Benzol.

Der Ester des Hydrochinonmonoäthyläthers aus 1 g Säurechlorid in Benzollösung und 0,6 g Hydrochinonmonoäthyläther beim Erwärmen; blaßgelbe Krystalle aus Aceton; enantiotr. kr. fl. Schlieren; Schmp. II 150° und I 211° (korr.)

[1]) Vgl. Ber. 58, 118 (1925).

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_4$:		Gefunden:
C	74,1	74,1 %
H	6,2	6,4 „

Anilid, aus dem Säurechlorid und 2 Mol Anilin in Benzollösung. Das mit verd. Salzsäure und mit Wasser gewaschene Anilid wird aus Alkohol umkrystallisiert; fast farblos; Schmelzpunkt 189° (korr.); nicht kr. fl.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_2N$:		Gefunden:
N	5,0	5,2 %

p-Toluid, aus Weingeist oder Aceton umkrystallisiert; Sternchen von fast weißen Nadeln; Schmp. 214° (korr.) monotr. kr. fl. Schlieren.

Berechnet für $C_{19}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
N	4,8	4,8 %

p-Anisid, aus Methanol; weißliche Nadeln; enantiotr. kr. fl. Schmp. II 193° und I 218° (korr).

Berechnet für $C_{19}H_{19}O_3N$:		Gefunden:
N	4,5	4,8 %

p-Phenetidid, weißliche Nadeln aus Weingeist; enantiotr. kr. fl. Schmp. II 182° und I 220° (korr.).

Berechnet für $C_{20}H_{21}O_3N$:		Gefunden:
C	74,3	73,8 %
H	6,5	6,9 „
N	4,3	4,6 „

Piperid, aus 1,0 g Säurechlorid und 0,9 g Piperidin in Benzollösung; nach dem Waschen der Lösung mit verd. Salzsäure und Wasser hinterläßt die Benzollösung das Piperid als dickflüssiges Öl; es wirkt als solches kaum auf der Zunge. Die Aufschlämmung in Wasser aber schmeckt brennend und pfefferartig.[1])

Zum Vergleich geben wir hier die Eigenschaften einiger Amide der p-Methoxyzimtsäure an:

p-Anisid schmilzt bei 184—185° (korr.); nicht kr. fl.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3N$:		Gefunden:
C	72,1	71,9 %
H	6,0	6,3 „

[1]) Vgl. E. Ott, Ber. **55**, 2653 (1922); Staudinger, Ber. **56**, 699 (1923).

p-Phenetid, Schmp. 180°; nicht kr. fl. Die Steigerung der kr. fl. Eigenschaften durch die zweite C:C-Bindung ist also in den oben beschriebenen kr. fl. Amiden der kr. fl. Methoxy-Cinnamylidenessigsäure ganz bedeutend.

β,γ-Hydro-p-methoxy-cinnamylidenessigsäure

entsteht bei der Reduktion der kr. fl. Diensäure in wäßrig alkalischer Lösung mit Natriumamalgam unter Einleiten von CO_2. Die β,γ-Hydrosäure scheidet sich mit verd. H_2SO_4 als bald erstarrendes Öl aus und läßt sich aus viel Wasser gut umkrystallisieren; weiße Blättchen; Schmp. 57°; nicht kr. fl.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	69,9	69,7 %
H	6,8	7,1 „
Äquiv.-Gew.	201	200

Die Säure gibt, mit Permanganat in alkalischer Lösung oxydiert, als Endprodukte Oxalsäure und Anissäure (ölige Zwischenprodukte).

α,β-Hydro-p-methoxy-cinnamylidenessigsäure,

gebildet durch Umlagerung der β,γ-Säure (1 g) beim 4—6 stündigen Kochen mit 10 prozent. Natronlauge; durch verd. H_2SO_4 krystallinisch gefällt; aus Weingeist–Wasser (1:3) Nadeln; Schmp. 136—138°; nicht kr. fl.; identisch mit der bei der Vakuumdestillation des Pentadienals abgetrennten Säure (vgl. die vorangehende Abhandlung).

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	69,9	69,5 %
H	6,8	7,0 „
Äquiv.-Gew.	206	202

Die Säure gibt bei der Oxydation mit $1^1/_2$ Mol Kaliumpermanganat in alkalischer eiskalter Lösung Oxalsäure und p-Methoxy-hydrozimtsäure, Schmp. 99°; nicht kr. fl.

Allo-p-methoxy-cinnamylidenessigsäure

Die nicht kr. fl., niedriger schmelzende, isomere Säure kann man durch Erhitzen der kr. fl. p-Methoxy-cinnamylidenmalonsäure mit dem gleichen Gewicht Essigsäure-

anhydrid auf 130° gewinnen (20 Minuten). Die CO_2-Entwicklung beginnt bei etwa 110° und wird bei 125° lebhaft. Die rohe, mit Wasser abgeschiedene oder aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure gefällte Diensäure wird getrocknet und mit Petroläther ausgekocht, wobei hauptsächlich die Allosäure in Lösung geht; gelbliche Nadeln aus sehr wenig Benzol; Schmelzpunkt 128—130°. Besser ist das Verfahren, wie es Liebermann[1]) bei der Zimtsäure anwendete. Man verreibt 5 g Malonsäure mit 2,5 g Chinolin und erhitzt die Masse während 17—20 Min. auf 158—160°. Das Reaktionsprodukt wird mit siedendem Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit verd. Salzsäure gewaschen, die Diensäure in Sodalösung aufgenommen, vom Äther getrennt und mit verd. Salzsäure gefällt: gelblich weiße Flocken; erhalten 1,8 g rohe getrocknete Säure. Trennung der nicht kr. fl. Allosäure durch Petroläther oder auch mit wenig Benzol von der höher schmelzenden isomeren kr. fl. Diensäure. Die aus Benzollösung ölig erscheinende Säure erstarrt beim Impfen oder beim Verreiben mit sehr wenig Äther; aus Benzol–Petroläther umkrystallisiert; Schmp. 128—131° (korr.); erhalten 2,5 g Allosäure aus 8 g rohem Säuregemisch.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	70,6	70,5 %
H	5,9	7.0 „
Äquiv.-Gew.	204	203

Den unscharfen Schmelzpunkt der Allosäure führen wir hauptsächlich darauf zurück, daß diese Säure beim Erhitzen im Röhrchen sich in die höher schmelzende stabile kr. fl. p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure umwandelt, was unter dem Heizmikroskop genau zu erkennen ist. Beim Erhitzen der Allosäure bis zum Schmelzen bleiben einige Krystallnadeln der kr. fl. Säure ungeschmolzen, die sich in der Wärme oder bei wiederholtem Aufschmelzen des Präparates sichtlich vermehrt.

Setzt man eine Benzollösung der Allosäure mit einem Körnchen Jod ins Sonnenlicht, so beginnt sehr bald die Krystallisation der kr. fl. höher schmelzenden isomeren Säure in hellgelben Nadeln (Schmp. II 180° und I 218—220°).

[1]) Ber. 28, 1438 (1895).

Anlagerung von Brom: Die Allosäure nimmt in CCl_4-Lösung 4,1 At. Brom auf. Das Tetrabromid, weißliche Krystalle, verliert bei etwa 130° HBr und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 165° (Verhalten der Zersetzungsprodukte ähnlich wie bei der bromierten kr. fl. Säure).

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3Br_4$:		Gefunden:
Br	61,1	60,1 %

Die Reduktion der Allosäure mit Natriumamalgam unter CO_2-Einleiten ergab dieselbe bei 56—57° schmelzende β,γ-Hydrosäure, welche aus der isomeren kr. fl. Diensäure hervorging und oben beschrieben wurde.

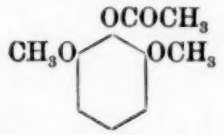
Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest

Die Synthese des Acetosyringons

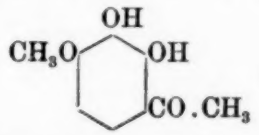
Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 11. Januar 1929)

Vor kurzem[1]) teilte ich in diesem Journal eine Untersuchung über die Wanderung der Acylgruppe beim Acetyldimethylpyrogallol (I) mit, wobei unter gleichzeitiger Abspaltung eines Methyls ein Monomethylgallacetophenon (II) entsteht.



I.

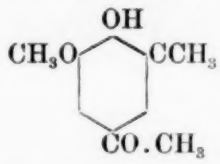


II.

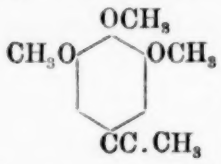
Inzwischen ist eine ausführliche Untersuchung über die Wanderung der Acyle bei verschiedenen Acetylderivaten von Phenolen von Rosenmund und Schnurr[2]) erschienen. Diese Forscher stellen auf Grund ihrer Versuche fest, daß die Wanderung ausschließlich in die o- oder p-Stellung erfolgt. Die Untersuchung der Wanderung des Acyls beim Acetyldimethylpyrogallol zeigte jedoch, daß das Acyl in Ausnahmefällen auch in die m-Stellung wandern kann. Jene Forscher empfehlen als Lösungsmittel Nitrobenzol und zur Einleitung der Umlagerung Aluminiumchlorid. Demzufolge untersuchte ich auch den Verlauf der Umlagerung des Acetyldimethylpyrogallols anstatt wie früher mittels Zinkchlorid unter den oben mitgeteilten Versuchsbedingungen. Es zeigte sich, daß das Acetyldimethylpyrogallol (I) in Nitrobenzol durch Aluminiumchlorid in ganz anderem Sinne umgelagert wird als durch Zinkchlorid: das Acyl geht in die p-Stellung zum Hydroxyl und es entsteht das 3,5-Dimethoxy-4-oxyacetophenon, eine Verbindung, die vor kurzem auch von Robinson und Bradley[3]) von der Syringa-

[1]) Dies. Journ. [2] **118**, 314 (1928).
[2]) Ann. Chem. **460**, 56 (1928).
[3]) Journ. Chem. Soc. **15**, 64 (1928).

säure ausgehend dargestellt worden ist. Karrer und Widmer[1]) haben vor kurzem gefunden, daß mehrere Anthocyanidine bei der hydrolytischen Spaltung als eine Komponente Syringasäure liefern. Das 3,5-Dimethoxy-4-oxyacetophenon ist insofern von Interesse, als es die Hydroxyle und die beiden



III.



IV.

Methoxyle an denselben Stellen enthält, wie die Syringasäure, und sich für die Synthese von verschiedenen Körpern mit derselben Substituentenstellung eignet. Ich schlage vor, dieses Keton (III) Acetosyringon zu nennen. Die Konstitution dieser Verbindung konnte auch mit Sicherheit bestimmt werden, da das Keton (III) durch Alkylierung mittels Jodmethyl das Trimethylgallacetophenon (IV) lieferte[2]); eine Verbindung, die ich schon vor längerer Zeit entdeckt habe, und deren Konstitution durch die von der Gallussäure ausgehende Synthese gesichert ist.

Experimenteller Teil

Acetosyringon

Das als Ausgangsmaterial dienende Acetyldimethylpyrogallol stellt man am zweckmäßigsten wie folgt dar: 41,6 g Dimethylpyrogallol werden mit 50 g Acetylchlorid versetzt und nach der ersten heftigen Reaktion noch eine Stunde lang im Ölbade auf 80° am Rückflußkühler erwärmt. Dann destilliert man im Vakuum, wobei das Produkt bei 150—151° unter 12 mm Druck übergeht und in der Vorlage zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Zur Ausführung der Umlagerung löst man 20 g Acetyldimethylpyrogallol in 100 g Nitrobenzol auf. Unter guter Kühlung durch Eiswasser fügt man im Laufe einer halben Stunden 12 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid hinzu. Die Lösung wird nach jeder Zugabe von Aluminiumchlorid gut geschüttelt und die Temperatur zwischen + 2 bis 3° gehalten. Das Reaktionsgemisch wird dann 24 Stunden lang

[1]) Helv. chim. acta **10**, 5 (1927).
[2]) Dies. Journ. [2] **82**, 275 (1910).

bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Dann wird die Flüssigkeit langsam auf viel Eis gegossen, mit 160 ccm 20-prozent. Salzsäure versetzt und 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die erkaltete Lösung wurde zweimal mit je 350 ccm Äther extrahiert. Diese Lösungen wurden zweimal mit je 125 ccm 7 prozent. Natronlauge durchgeschüttelt, wobei die Natronlauge bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch Hinzufügung von Wasser wird alles in Lösung gebracht und dann unter Kühlung mit 80 ccm 20 prozent. Salzsäure angesäuert. Die Lösung wird zweimal mit je 500 ccm Äther ausgezogen und dieser mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Lösung wird in eine Porzellanschale gegossen, wonach die Krystallisation beginnt. Nach eintägigem Stehen gießt man das Öl ab und preßt die Krystalle auf Ton. In 24 Stunden ist die ölige Mutterlauge eingesogen; der Rückstand wird hierauf zuerst aus viel Ligroin, dann nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 1,5 g. Diese Substanz wurde aus einem Säbelkolben im Vakuum bei 10 mm überdestilliert und dann aus Ligroin umkrystallisiert.

3,910 mg gaben 8,800 mg CO_2 und 2,215 mg H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$:		Gefunden:
C	61,2	61,38 %
H	6,1	6,31 „

Das durch Destillation gereinigte Produkt schmilzt bei 122° bis 123°, hiernach einige Grade höher als vor kurzem[1]) angegeben. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in kaltem, leichter in heißem Ligroin. Der Körper löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grünblau.

Zur Charakterisierung des Ketons ist das p-Nitrophenylhydrazon sehr geeignet. 1 g des Ketons wurden in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und mit einer essigsauren (20 ccm 50 prozent.) Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Erwärmen scheidet sich das Hydrazon aus und wird aus Alkohol umkrystallisiert.

4,355 mg gaben 0,5223 ccm N bei 21° und 720 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_5N_3$:		Gefunden:
N	12,68	13,01 %

[1]) A. a. O.

Schmp. 189—190°; leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig und Benzol; schwer in warmem Ligroin. Zur Konstitutionsermittlung wurde das Keton alkyliert:

0,5 g Keton wurden in 30 ccm Methylalkohol gelöst, 10 g Jodmethyl hinzugefügt und mit einer Lösung von 0,2 g Kaliumhydroxyd in wenig Methylalkohol versetzt. Die Lösung wurde 4 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, dann der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Äther gelöst und mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Substanz erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit dem vor 18 Jahren von mir entdeckten[1]) Trimethylgallacetophenon. 0,5 g des Ketons wurden in 10 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und mit einer essigsauren Lösung von 0,5 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Erwärmen schied sich das Hydrazon aus und wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

3,480 mg gaben 0,3969 ccm N bei 20° uud 719 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_5N_3$:		Gefunden:
N	12,17	12,40 %

Es schmolz bei 195—196° wie früher angegeben. Durch diesen Versuch ist mit Sicherheit die Parastellung der Acetogruppe zur Hydroxylgruppe bei der Umlagerung erwiesen.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

[1]) A. a. O.

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest

Untersuchungen über die γ-Resorcylsäure

Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 11. Januar 1929)

Während die β-Resorcylsäure durch Kostanecki und Tambor[1]) und die α-Resorcylsäure durch mich[2]) eingehend untersucht wurden und zu vielen Synthesen Verwendung fanden, liegen seit der Darstellung der γ-Resorcylsäure keine Untersuchungen über diese Verbindung vor, wegen der schwierigen Beschaffung dieser Substanz. Ein erhöhtes Interesse beansprucht auch diese Säure, seitdem Clewer, Green und Tutin[3]) sie auch in der Natur als Spaltungsprodukt der Gloriosa superba auffanden. Die γ-Resorcylsäure wurde zuerst von Sennhofer und Brunner als Nebenprodukt[4]) in kleinen Mengen neben der β-Resorcylsäure beim Erhitzen von Resorcin mit Ammoncarbonat im Druckrohr gewonnen. Verbessert wurde dieses Verfahren von Kostanecki[5]), welcher die β-Resorcylsäure durch Erhitzen von Resorcin mit Kaliumbicarbonat bei gewöhnlichem Druck gewann. Brunner[6]) konnte die γ-Resorcylsäure auch unter gewöhnlichem Druck unter Anwendung von Glycerin als Lösungsmittel darstellen, jedoch ist die Ausbeute an reiner γ-Resorcylsäure auch bei diesem Verfahren gering infolge der großen Verluste bei der Trennung dieser Säure von der gleichzeitig sich bildenden β-Resorcylsäure. Um eine bequeme Methode zur Darstellung der γ-Resorcylsäure ausfindig zu machen, ging ich von einer Beobachtung von

[1]) Kostanecki u. Tambor, Ber. **28**, 2302 (1895).

[2]) F. Mauthner, dies. Journ. [2] **87**, 403 (1913); **100**, 176 (1920); **101**, 93 (1920); **107**, 103 (1924).

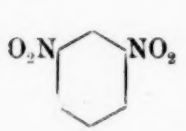
[3]) Journ. Chem. Soc. **107**, 835 (1915).

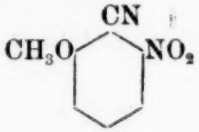
[4]) Sitzungsber. Wien. Akad. **1879**, 80.

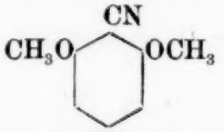
[5]) Ber. **18**, 3202 (1885).

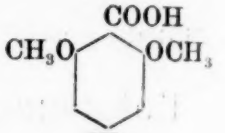
[6]) Ann. Chem. **351**, 321 (1906); Monatsh. **50**, 216.

Lobry de Bruyn[1]) aus, welcher fand, daß beim Versetzen einer methylalkoholischen Lösung von m-Dinitrobenzol (I) mit Cyankalium 2-Methoxy-6-nitro-1-benzonitril entsteht (II):


I.


II.


III.


IV.

Erhitzt man nach der Beobachtung desselben Forschers das 2-Methoxy-6-nitro-1-cyanbenzol (II) mit methylalkoholischem Kali, so entsteht daraus das 2,6-Dimethoxy-1-benzonitril (III). Die Verseifung dieser Verbindung zur 2,6-Dimethoxy-1-benzoesäure mit guter Ausbeute bereitete anfangs große Schwierigkeiten wegen der sterischen Behinderung durch die zwei in Orthostellung befindlichen Methoxygruppen. Die erste Versuchsreihe wurde mit konz. Schwefelsäure unter den verschiedensten Versuchsbedingungen durchgeführt, aber ohne Erfolg, da die Verbindung zu leicht sulfoniert wurde. Ebensowenig Erfolg hatte die Verseifung nach Radziszewki[2]) mittels Wasserstoffsuperoxyd und die vor kurzem von Berger und Olivier[3]) empfohlene Methode mit Phosphorsäure. Schließlich gelang es, die Verseifung mit genügender Ausbeute durch 48 stündiges Erhitzen mit 25 prozent. Kalilauge zu bewerkstelligen. Nach diesem Verfahren wurde die Säure in größeren Mengen dargestellt und bisher nach drei Richtungen hin untersucht. Bei der Untersuchung der Chloridbildung mittels Phosphorpentachlorid zeigte sich, daß selbst bei Verwendung von Chloroform als Verdünnungsmittel ein Chlorid nicht zu erhalten war. Ebensowenig Erfolg hatten die Versuche mittels Thionylchlorid. Die Säure ließ sich sehr leicht durch Methylalkohol und Salzsäuregas in einer Ausbeute von 71 % in den Methylester verwandeln. Ebenso glatt entstand dieser Ester in methylalkoholischer-ätherischer Lösung mittels Diazomethan. Die Verseifung des Esters erfolgte sehr leicht durch Kochen mit 20 prozent. alkoholischer Kalilauge. Da die Säure zwei

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 2, 205; Chem. Zentralbl. Ref. 17, 18 (1884).

[2]) Ber. 18, 355 (1885).

[3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 46, 600 (1927).

Orthosubstituenten besitzt, so bildet das Verhalten der Verbindung einen interessanten Ausnahmefall von der Victor Meyerschen Regel, wonach Säuren mit zwei Orthosubstituenten sehr schwer esterifiziert werden und umgekehrt die Ester schwer verseifbar sind. Dagegen läßt sich das 2,6-Dimethoxybenzonitril entsprechend den Meyerschen Beobachtungen sehr schwer verseifen. Schließlich wurden Versuche unternommen, die zwei Alkyle aus der Säure abzuspalten. Mittels der von mir vor kurzem[1]) für ähnliche Zwecke vorgeschlagenen Methode der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die chlorbenzolische Lösung der Verbindung wurden auch hier die Methyle abgespalten, jedoch zersetzte sich auch die Carboxylgruppe unter Kohlendioxydentwicklung; es entstand Resorcin.

Experimenteller Teil

Das als Ausgangsmaterial nötige 6-Nitro-2-methoxy-1-benzonitril stellte ich im wesentlichen nach den Angaben von Lobry de Bruyn[2]) dar. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte auf die nachfolgende Weise:

50 g Metadinitrobenzol wurden in 750 ccm Methylalkohol gelöst und bei 40° mit einer Lösung von 23 g Cyankalium in 40 ccm Wasser versetzt. Nach eintägigem Stehen wurde die ausgeschiedene schwarze Masse auf einem Faltenfilter gesammelt, dann auf Tonteller gepreßt und einen Tag lang trocknen gelassen. Ausbeute 38—40 g. Die Mutterlauge enthält noch einige Mengen von dieser Substanz, die aber weniger rein ist und nicht verarbeitet wurde. Je 20 g des Rohproduktes wurden mit 100 ccm Chloroform eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt und dann durch ein Faltenfilter gegossen. Je 40 g der einmal ausgezogenen Substanz wurden mit 100 ccm Chloroform nochmals extrahiert. Die mit Petroläther ausgefällte Substanz wurde filtriert und je 6 g davon aus 500 ccm Alkohol (Heißwassertrichter) unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Schmelzpunkt des so erhaltenen 2-Nitro-6-methoxy-1-benzonitrils entsprechend[3]) früheren Literaturangaben 171°. Ausbeute 4,5 g. 8 g des Cy-

[1]) F. Mauthner, dies. Journ. [2] 115, 139 (1927).
[2]) A. a. O. [3]) A. a. O.

anids wurden in eine Lösung von 8 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Methylalkohol eingetragen und eine Stunde lang unter Rückfluß erwärmt. Dann wurde der Methylalkohol größtenteils abdestilliert und der Rückstand mit viel Wasser versetzt. Die abgenutschte und mit Wasser gut ausgewaschene Substanz wurde nach dem Trocknen aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute 6,5 g. Schmp. 118°.

Die ersten Verseifungsversuche wurden mit konzentrierter und mäßig verdünnter Schwefelsäure ausgeführt. 2 g 2,6-Dimethoxybenzonitril wurden mit 10 ccm konz. Schwefelsäure 2 Stunden lang auf 60—65° erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Aus Benzol umkrystallisiert wurden 0,2 g Amid erhalten. Schmp. 207—208°.

2 g Nitril mit einem Gemisch von 9 ccm konz. Schwefelsäure und 3 ccm Wasser eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und wie oben aufgearbeitet. Aus Xylol umkrystallisiert 0,2 g Amid erhalten. Schmp. 207—208°.

3,860 mg gaben 0,2823 ccm N bei 25° und 721 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_3N$:		Gefunden:
N	7,73	7,70 %

Bei Verwendung von noch verdünnterer Schwefelsäure blieb das Cyanid unangegriffen.

Die neuerdings für die Verseifung von Cyaniden vorgeschlagene Methode mittels Phosphorsäure führte zu keinem günstigen Resultate. 2 g Dimethoxycyanid wurden mit 15 ccm 100 prozent. Phosphorsäure 1 Stunde lang auf 155—160° erhitzt, dann mit viel Wasser versetzt, alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Die angesäuerte Lösung wurde mit Äther extrahiert, das Lösungsmittel abdestilliert, wobei ein öliges Produkt zurückblieb.

Bei den Verseifungsversuchen mittels Wasserstoffsuperoxyd von der Konzentration 3—20 % blieb das Cyanid unangegriffen.

Schließlich gelang die Verseifung auf folgender Weise:

2 g Dimethoxybenzonitril wurden in einem Porzellankolben (250 ccm) mit einer Lösung von 50 g Kaliumhydroxyd und 100 ccm Wasser 48 Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt. Dann wurde die Reaktionsflüssigkeit mit viel Wasser

versetzt und durch ein Faltenfilter filtriert. Die auf dem Filter zurückbleibende Substanz wurde auf Ton getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 0,05 g.

3,660 mg gaben 0,2749 ccm N bei 27° und 721 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_3N$:		Gefunden:
N	7,73	7,80 %

Die Substanz schmolz bei 207—208° und nach der Analyse ist die Verbindung das Amid der 2,6-Dimethoxy-1-benzoesäure. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Benzol, leichter in der Wärme. In größerer Menge kann man die Verbindung gewinnen, wenn man die Verseifung nach 24stündigem Erhitzen unterbricht und die Reaktionsflüssigkeit wie oben aufarbeitet.

Das Filtrat wurde mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure angesäuert und die Lösung zweimal mit viel Äther extrahiert. Die Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und die zurückbleibende Substanz aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 1,2 g. Die Substanz schmolz bei 186° bis 187°, hiernach einige Grade höher als früher[1]) angegeben.

4,240 mg gaben 9,235 mg CO_2 und 2,210 mg H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4$:		Gefunden:
C	59,34	59,38 %
H	5,49	5,79 „

Die Veresterung der Säure wurde wie folgt ausgeführt: 4,9 g Dimethoxybenzoesäure wurden in 60 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und eine Viertelstunde lang trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach 5stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit viel Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgezogen, die Lösung mit verdünnter Sodalösung gewaschen und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Rückstand wurde aus Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute 3,5 g. Aus der Mutterlauge konnten durch Einengen noch 0,2 g Ester gewonnen werden. Schmp. 88°, wie von Clewer, Green und Tutin[2]) angegeben.

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

4,654 mg gaben 10,431 mg CO_2 und 2,542 mg H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$:		Gefunden:
C	61,22	61,08 %
H	6,10	6,06 „

Zur Verseifung des Esters wurden 1 g desselben in 30 ccm Alkohol gelöst, 6 g Kaliumhydroxyd hinzugefügt und 5 Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und zweimal mit Äther extrahiert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels nur Spnren einer organischen Substanz. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt und zweimal mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 0,6 g Säure. Schmp. 186—187°. Aus der Mutterlauge konnten noch durch Umsetzen mit Ligroin 0,1 g Substanz gewonnen werden.

Die Veresterung der Säure gelingt auch sehr leicht mittels Diazomethan:

1 g 2,6-Dimethoxybenzoesäure wurden in 25 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und in 50 ccm absoluten Äther gegossen. Die Lösung wurde in Eiswasser gestellt, mit einer aus 5 ccm Nitrosomethylurethan entwickelten ätherischen Diazomethanlösung vorsichtig versetzt. Das Gemisch wurde eine Stunde lang in der Kälte und hierauf 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Masse wurde in Äther gelöst und mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung wurde destilliert und der Rückstand aus Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute 0,8 g. Schmp. 88°.

4,470 mg gaben 10,040 mg CO_2 und 2,584 mg H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$:		Gefunden:
C	61,22	61,25 %
H	6,10	6,41 „

Die Darstellung des Säurechlorids wurde auf zwei verschiedenen Wegen versucht. 9,1 g feingepulverte Säure wurden mit 30 ccm Chloroform übergossen und mit 10,5 g Phosphorpentachlorid versetzt. Nach der ersten heftigen Reaktion wurde das Gemisch noch eine Viertelstunde am Wasserbade erwärmt.

Dann wurden die flüchtigen Stoffe im Vakuum bei 35° abgesaugt, der Rückstand in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit Ligroin gefällt. Ausbeute 2 g. Aus dieser Substanz konnte mit Ammoniak kein Amid erhalten werden.

2 g Säure wurden mit 20 ccm Thionylchlorid eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt und das überschüssige Chlorid im Vakuum bei 35° abgesaugt. Der Rückstand wurde in Äther gelöst und mit konzentriertem Ammoniak versetzt. Die ausgeschiedene Substanz wurde auf Tonteller getrocknet, dann aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Die Substanz erwies sich bei der Analyse als stickstofffrei.

Bei den Versuchen durch Verseifung mittels Aluminiumchlorid die Methylgruppen abzuspalten, wurde unter gleichzeitiger Abspaltung der Carboxylgruppe Resorcin erhalten.

2 g 2,6-Dimethoxybenzoesäure wurden in 50 ccm Chlorbenzol gelöst, mit 7 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und 1 Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Die auf Eis gegossene Masse wurde mit Salzsäure versetzt und das Chlorbenzol durch Dampfdestillation abgetrieben. Der filtrierte Kolbenrückstand wurde mit Äther extrahiert und die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Masse wurde im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 1,2 g. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in Benzol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und mit Ligroin gefällt. Nochmals aus Ligroin umkrystallisiert, schmolz sie bei 118°. Durch die Fluoresceinreaktion und den sonstigen Eigenschaften erwies es sich als Resorcin.

4,445 mg gaben 10,700 mg CO_2 und 2,220 mg H_2O.

Berechnet für $C_6H_6O_2$:		Gefunden:
C	65,5	65,65 %
H	5,4	5,55 „

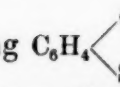
Die Arbeit wird fortgesetzt.

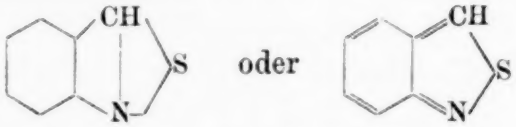
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über einige Naphtho-4,5-thiazol-1,2-(naphth-i-thiazol-1,2)-abkömmlinge

Von **R. Stollé** und **W. Badstübner**

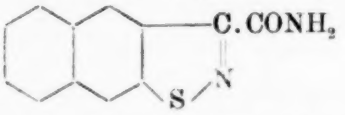
(Eingegangen am 5. Februar 1929)

Der Ring  wurde von R. Stollé[1]) als Benz-i-thiazol-1,2, von Fries und Brothuhn[2]) als Benzo-4,5-isothiazol bezeichnet, was in beiden Fällen den Regeln des Literaturregisters III. Bd. (1914—1915), Vorbemerkungen § 18 (S. 16) und § 37 b_{II} (S. 54) entspricht. Da die Bezeichnung Isothiazol nun auch schon seit längerer Zeit für den von Gabriel und Posner[3]) entdeckten Ring



benutzt wird, sollen der neue Ring bzw. seine Abkömmlinge weiterhin als Benzo-4,5-thiazol-1,2 bzw. Naphtho-4,5-thiazole-1,2 bezeichnet werden.

[(Naphtho-2′,3′)-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäureamid-3,



Das als Ausgangsmaterial dienende Benzo-5,6-dioxo-2,3-dihydro-2,3-thionaphthen wurde nach der von R. Pummerer[4]) angegebenen Vorschrift aus dem entsprechenden p-Dimethyl-

[1]) Z. angew. Chem. **36**, 159 (1923); Ber. **58**, 2095 (1925).

[2]) Ber. **56**, 1630 (1923).

[3]) Ber. **28**, 1027 (1895); von Bamberger, Ber. **42**, 1667 u. 1712 (1909) auch Thioanthranil genannt.

[4]) Ber. **43**, 1372 (1910).

amidoanil-2 dargestellt. Letzteres stellt, aus Benzol umkrystallisiert, braunrote, grünlich schillernde Nädelchen vom Schmp. 195°[1]) dar. Diese sind nicht in Wasser, wenig in Äther und heißem Alkohol löslich.

Das aus dem Anil durch Spaltung mit 15 prozent. Salzsäure gewonnene Benzo-5,6-dioxo-2,3-dihydro-2,3-thionaphthen krystallisiert aus Eisessig in roten Prismen vom Schmp. 171°.[2])

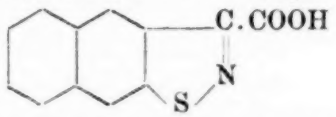
Die Lösung von 4,2 g (20 MM.) hiervon in 100 ccm möglichst konzentriertem wäßrigen Ammoniak wurde unter Kühlung tropfenweise mit 8 ccm Perhydrol versetzt. Der weiße Niederschlag stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, glänzende Schüppchen vom Schmp. 208° dar. Ausbeute bis zu 2,5 g (11 MM.).

0,1750 g gaben 18,4 ccm N bei 17° und 767 mm.
0,0604 g „ 0,0624 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_8ON_2S$:		Gefunden:
N	12,28	12,26 %
S	14,05	14,19 „

Nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in heißem Alkohol, mit violettroter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löslich.

[(Naphtho-2′,3′)-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäure-3,



2,2 g (10 MM.) [(Naphtho-2′,3′)-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäureamid-3 wurden mit 100 ccm 2n-Natronlauge etwa 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei deutlich Ammoniakentwicklung wahrnehmbar war. Das beim Abkühlen ausgeschiedene weiße Natriumsalz lieferte beim Ansäuern mit Salzsäure die Carbonsäure als gelben, flockigen Niederschlag. Gelbe Nädelchen aus Alkohol, die bei 197° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute: 1,9 g (8 MM.).

0,1978 g gaben 11,0 ccm N bei 19° und 748 mm.

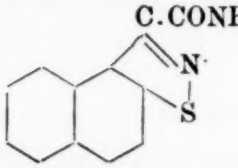
Berechnet für $C_{12}H_7O_2NS$:		Gefunden:
N	6,11	6,25 %

[1]) Die Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, gibt für das gleiche Produkt, grüne Krystalle aus Benzol, den Schmp. 190° an. Chem. Zentralbl. **1925**, II, 774.

[2]) Chem. Zentralbl. **1925**, II, 774. Aus Benzol orangerote Krystalle vom Schmp. 168°.

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol, mit blutroter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure, der Schwerlöslichkeit der Salze wegen nur in verdünnten Alkalien löslich.

[(Naphtho-1′,2′)-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäureamid-3,



Die Einwirkung von Perhydrol (auch in stärkerer Verdünnung) auf Benzo-4,5-dioxo-2,3-dihydro-2,3-thionaphthen verlief nicht glatt.

Die Lösung von 10,7 g (50 MM.) desselben in etwa 250 ccm konzentriertem wäßrigen Ammoniak wurde mit etwa 20 ccm Perhydrol bis zur Gelbfärbung der dunkelroten Lösung versetzt. Der nach längerem Stehen in geringer Menge ausfallende dunkel gefärbte Niederschlag wurde mit Wasser ausgekocht, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Hellbraun gefärbte Nädelchen, die bei 225° unter Braunfärbung schmelzen und auf [(Naphtho-1′,2′)-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäureamid-3 stimmende Werte gaben.

3,990 mg gaben 9,195 mg CO_2 und 1,305 mg H_2O.
4,345 mg gaben 0,480 ccm N bei 13° und 712 mm.

Berechnet für $C_{12}H_8ON_2S$:		Gefunden:
C	63,16	62,87 %
H	3,51	3,66 „
N	12,28	12,35 „

Nicht, auch in der Hitze, in Wasser, mäßig in Äther und heißem Alkohol löslich.

Aus dem wäßrigen Auszug des [(Naphtho-1′,2′)-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäureamids-3 konnte ein bei 221° sich zersetzendes Krystallpulver auch nur in geringer Menge, aus dem ammoniakalischen Filtrat nach Eindunsten desselben im Vakuum ein aus Alkohol in Krystallblättchen krystallisierender, sich bei etwa 295° lebhaft zersetzender Körper in guter Ausbeute (9,4 g) herausgearbeitet werden. Die einwandfreie Feststellung der Konstitution des letzteren, bei dem offenbar Spaltung des Thiazolrings unter Bildung einer Sulfosäuregruppe stattgefunden hat, steht noch aus.

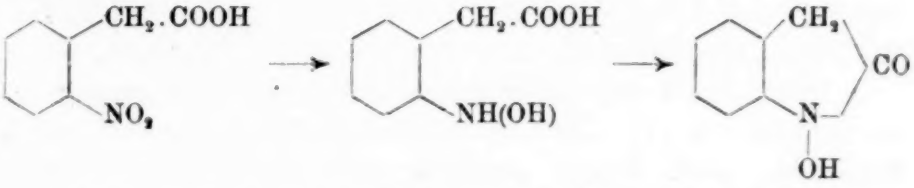
Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

Notiz über cyclische N-Oxy- und N-Oxoverbindungen

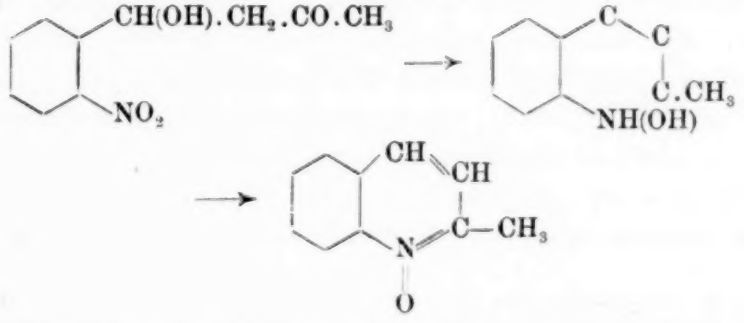
Von Gustav Heller

(Eingegangen am 21. Januar 1929)

Durch zahlreiche Arbeiten ist bekannt geworden, daß bei der partiellen Reduktion von o-Nitrokörpern cyclische N-Oxyverbindungen entstehen, so aus o-Nitrophenylessigsäure N-Oxyoxindol.[1])



Durch die in letzter Zeit nachgewiesene Tatsache[2]), daß unter gleichen Bedingungen auch N-Oxoverbindungen sich bilden können, wie aus o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon



N-Oxochinaldin (Chinaldin-N-oxyd), wobei ebenso wie vorhin Hydroxylaminverbindungen als Zwischenprodukte anzunehmen sind, ergab sich die Frage, durch welche Reaktionen diese

[1]) Reissert, Ber. **41**, 3921 (1908).

[2]) Meisenheimer u. Stotz, Ber. **58**, 2334 (1925); G. Heller, Dietrich u. Reichardt, dies. Journ. [2] **118**, 138 (1927).

beiden Körperklassen charakterisiert und unterscheidbar sind und ferner, ob nicht vielleicht einige der Substanzen, welche bisher als N-Oxyverbindungen angesehen wurden, in Wirklichkeit N-Oxokörper sind.

Die cyclischen N-Oxyverbindungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie in Alkali löslich sind, dabei aber meist schneller oder langsamer verändert werden, wobei zunächst eine Ringspaltung anzunehmen ist; sie geben ferner in der Regel eine lebhafte Eisenchloridreaktion der alkoholischen Lösung und reduzieren Fehlingsche Lösung in der Kälte oder Wärme. Manche sind auch schwach basisch und verhalten sich gegen acylierende Mittel wie typische Basen.

Die N-Oxokörper sind, soweit sie der Indolreihe angehören, neutrale Substanzen, sonst meist, wie in der Chinolinreihe, ausgesprochene Basen und reduzieren Fehlingsche Lösung nicht. Gemeinsam ist beiden Arten von Verbindungen die Reduzierbarkeit, wobei in jedem Falle cyclische NH-Verbindungen, im letzteren auch tertiäre Basen entstehen.

Wenn somit eine Unterscheidbarkeit nicht schwierig erscheint, ändern sich die Verhältnisse, falls bei komplizierteren Molekülen noch andere basische oder saure Gruppen vorhanden sind und eine Verschiebbarkeit von Wasserstoff nicht ausgeschlossen erscheint.

Auf jeden Fall ist für die Indol- bzw. Dihydroindolreihe festgestellt, daß sowohl N-Oxy- wie N-Oxoverbindungen existieren. Zu ersteren gehören als bekannteste N-Oxyindolcarbonsäure[1]), N-Oxyoxindol[2]), N-Oxydioxindol[3]), N-Oxyisatin[4]), N-Oxyindigo (Indoxin[5]); sie sind meist durch Reduktion, aber auch bei anderen Reaktionen erhalten worden, wie mehrfach das N-Oxyisatin. Andererseits sind die von A. Baeyer[6]) zuerst erhaltenen und von P. Pfeiffer[7]) eingehend studierten

[1]) Reissert, Ber. **29**, 639, 646 (1896); **30**, 1035, 1045 (1897).

[2]) Vgl. Anm. 1 S. 269.

[3]) G. Heller, Ber. **42**, 470 (1909).

[4]) G. Heller u. Sourlis, Ber. **39**, 2345 (1906); Reissert, Ber. 41, 1923, 1929 (1908); Alessandri, Chem. Zentralbl. **1927**, II, 688; Arndt, Eichert u. Partale, Ber. **60**, 1365 (1927).

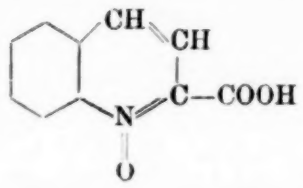
[5]) Reissert, Ber. **29**, 660 (1896).

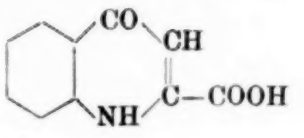
[6]) Ber. **14**, 1742 (1881); **15**, 780 (1882).

[7]) Ann. Chem. **411**, 72 (1916).

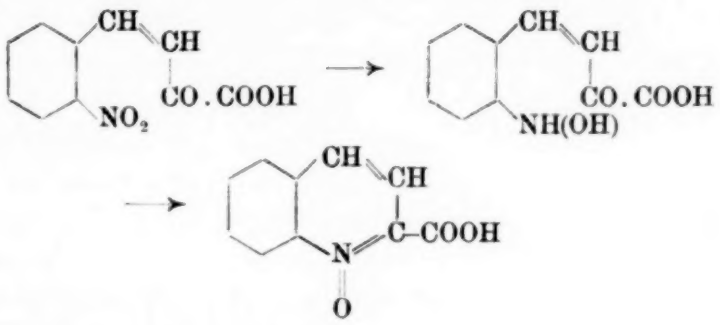
Isatogenverbindungen N-Oxokörper, die bei Reduktionsprozessen nicht entstehen. Ein Übergang von letzteren Substanzen in N-Oxyverbindungen ist von G. Heller und W. Boessneck[1]) gefunden worden.

Als N-Oxochinaldinsäure I ist, wie Meisenheimer und Stolz schon angaben, die Substanz anzusprechen, welche

I. 

 II.

durch Oxydation von Chinaldin N-Oxyd mit Permanganat entsteht und früher als Ketohydrochinaldincarbonsäure II[2]) angesehen wurde; sie wird auch aus o-Nitrocinnamoylameisensäure durch vorsichtige Reduktion, nämlich mit Eisenvitriol und Ammoniak bei Zimmertemperatur erhalten.[3])

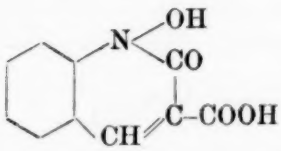


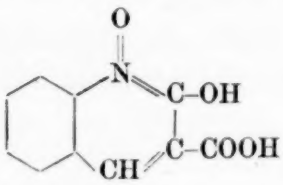
Die vorhin erwähnte Änderung der Eigenschaften tritt sehr auffallend zutage bei den von G. Heller und Wunderlich[4]) dargestellten N-Oxydihydroindolen, welche noch weitere Gruppen enthalten. Da aber hier keine Möglichkeit besteht, daß durch Wasserstoffverschiebung N-Oxoverbindungen entstehen, braucht darauf nicht näher eingegangen zu werden.

Anders ist es bei der von G. Heller und P. Wunderlich[5]) durch Reduktion von o-Nitrobenzalmalonsäure erhaltenen

[1]) Ber. **55**, 474 (1922).
[2]) G. Heller u. Sourlis, Ber. **41**, 2694, 2699 (1908).
[3]) Ber. **43**, 1923 (1910).
[4]) Ber. **47**, 1617, 2889 Anm. 2 (1914).
[5]) Ber. **47**, 2889 (1914).

und als N-Oxycarbostyrilcarbonsäure III bezeichneten Substanz. Es liegt hier in der Tat die N-Oxo-2-oxychinolin-3-carbonsäure IV vor, was sich daraus ergibt, daß die Verbindung,

III. 



IV.

wie Salicylderivate, Metallbeizen anfärbt, was sich nach der früheren Formulierung nicht gut erklären ließ.

Im Gegensatz zur Indolreihe entstehen demnach bei Chinolinen N-Oxoverbindungen durch Reduktion, während N-Oxychinoline bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen sind. Vgl. hierzu P. Friedländer.[1]) Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß Tautomerie in der Chinolinreihe vorkommen kann, da die N-Oxo-2-oxychinolin-3-carbonsäure wie die N-Oxyverbindungen der Indolreihe sich durch Schütteln ihrer essigsauren Lösung mit Essigsäureanhydrid acetylieren läßt.

[1]) Ber. **47**, 3369 (1914).

Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der landwirtschaftl. Fachabt. der Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd

Über Reduktionsprodukte des 1,1′-Dianthrachinonyl

Von **Alfred Eckert**

(Eingegangen am 29. Januar 1929)

Schon der Entdecker[1]) des 1,1′-Dianthrachinonyls hatte gefunden, daß sich diese Substanz sehr leicht zu Meso-Benzbianthron reduzieren läßt. Zuerst verwendete Scholl Metallpulver für diese Reduktionen. In einer späteren Arbeit versuchte Scholl das Dianthrachinonyl zum zugehörigen Kohlenwasserstoff zu reduzieren und versuchte aus diesem Grunde die Einwirkung anderer Reduktionsmittel, ohne aber zum gewünschten Ziele zu gelangen. Mit derartigen Reduktionsversuchen beschäftigt, habe ich ebenfalls Reduktionsmittel auf 1,1′-Dianthrachinonyl zur Einwirkung gebracht, erhielt aber entweder nur Meso-Benzbianthron oder Reduktionsprodukte, die ich nicht weiter identifizieren konnte. Zu einem neuen Reduktionsprodukte des Dianthrachinonyls kam ich, als ich das von Liebermann[2]) angegebene Verfahren der reduzierenden Acetylierung auf das 1,1′-Dianthrachinonyl anwendete. Zur Darstellung der neuen Substanz bewährte sich am besten die folgende Vorschrift:

2 g reines, aus Nitrobenzol umkrystallisiertes 1,1′-Dianthrachinonyl wird fein pulverisiert und in 30 ccm Essigsäureanhydrid aufgeschwemmt. Dann erwärmt man zum Sieden und fügt nach und nach 6 g Zinkstaub in Portionen von etwa 1 g zu. Das Eintragen geschah im Laufe von 2 Stunden. Man erhitzt noch 2 Stunden rückfließend zum Sieden. Die ursprünglich schwach gelb gefärbte Lösung wird bei der Reduktion dunkelgelbbraun und nimmt eine intensiv grüne Fluorescenz an. Bei

[1]) Ber. 47, 1741 (1910).
[2]) Ber. 21, 435 (1888).

fortgesetztem Kochen geht dann das in Essigsäureanhydrid sehr schwer lösliche Dianthrachinonyl nach und nach vollständig in Lösung und es erscheint, manchmal schon während des Kochens, eine neue Substanz, die in gelben Blättchen, ganz verschieden von den Krystallen des Dianthrachinonyls, anschießt. Nach beendetem Kochen wird mit Essigsäure verdünnt, siedendheiß abfiltriert und der zurückbleibende Zinkstaub so oft mit heißem Eisessig extrahiert, bis das Filtrat farblos abläuft. Die vereinigten Filtrate werden, falls beim Erkalten keine Ausscheidung stattfindet, auf ein kleines Volum eingeengt und die sich beim Erkalten ausscheidenden Krystalle filtriert. Das mitausgeschiedene Zinkacetat wird durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure entfernt und der Rückstand aus Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält so gelbe Blättchen, die in heißem Eisessig sehr gut, in kaltem schwer löslich sind. Auch Xylol eignet sich zum Umkrystallisieren. Die Substanz liefert mit Hydrosulfit beim kurzen Erwärmen keine Küpe, desgleichen nicht beim schwachen Erwärmen mit Ammoniak und Zinkstaub. Daraus kann geschlossen werden, daß die Substanz keine CO-Gruppe mehr enthält. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit grüner Farbe, genau wie Helianthron, und beim Verdünnen einer solchen grünen Lösung mit Wasser erhält man die bekannten gelbbraunen Flocken des Helianthrons.

Eine quantitative Bestimmung des Acetyls wurde durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade versucht. Erwärmt man die Substanz mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade rückfließend, so geht die Substanz bald in Lösung und nach und nach scheiden sich braune Nädelchen aus. Wenn deren Menge nicht mehr zunimmt, wird verdünnt und abfiltriert. Das vollkommen farblose, stark alkalische Filtrat wird zunächst etwas eingedampft, in einen Kolben gespült, mit Phorsäure angesäuert und die Essigsäure im Wasserdampfstrome abdestilliert. Im Destillat wird die Essigsäure titriert. Auf diese Weise verbrauchen:

0,7106 g Substanz 47,95 ccm n/10-KOH.

Das ergibt einen Acetylgehalt von 29,1 %.

Wegen der grünen Lösungsfarbe in Schwefelsäure und

der leichten Überführbarkeit in Helianthron habe ich diese Substanz für ein Acetylderivat des reduzierten Helianthrons gehalten. Dabei ist jedoch auffällig, daß beim Verseifen mit Kalilauge keine grüne Helianthronküpe entsteht, sondern eine farblose Lösung. Durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge erhält man allerdings die grüne Küpenlösung des Helianthrons.

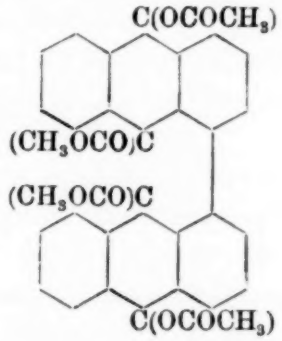
Acetylderivate des reduzierten Helianthrons beschreibt Potschiwauscheg.[1]) Die von ihm dargestellten Substanzen sind jedoch alle amorphe, dunkel gefärbte, zur weiteren Untersuchung wenig einladende Stoffe.

0,1564 g gaben 0,4209 g CO_2 und 0,0646 g H_2O.

C = 73,4 %; H = 4,6 %.

Die ermittelten analytischen Daten stellen außer Zweifel, daß die Substanz als Derivat des Anthrahydrochinons aufzufassen ist. Für ein Tetra-acetyl-dianthrahydrochinon von nachstehender Formel berechnen sich folgende Werte:

C = 73,7 %; H = 4,5 %; Acetyl = 29,4 %.

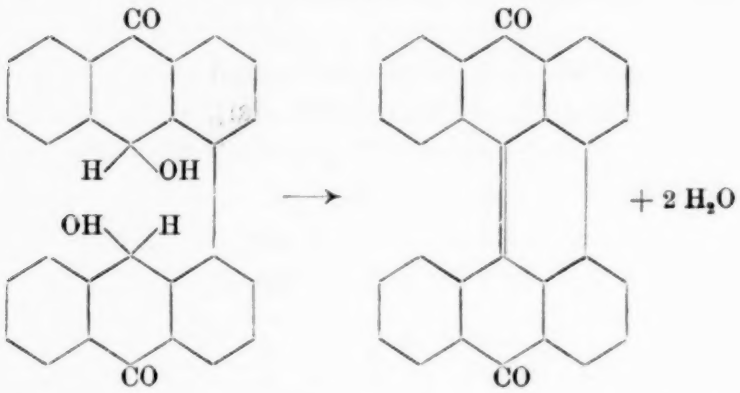


Merkwürdig ist der leichte Übergang des Anthrahydrochinonderivats in das Meso-Benzbianthron. Vergleicht man die Summenformel $C_{28}H_{18}O_4$, so sieht man, daß ein Dianthrahydrochinon 2 Moleküle Wasser abspalten muß, um in Helianthron $C_{28}H_{14}O_2$ überzugehen. Bei der üblichen Formulierung des Anthrahydrochinons erscheint eine solche Wasserabspaltung nicht sehr plausibel. Es sei aber darauf hingewiesen, daß nach Versuchen K. H. Meyers[2]) das Anthrahydrochinon auch

[1]) Ber. **43**, 1744 (1910).

[2]) Ann. Chem. **379**, 43 (1911).

in einer desmotropen Form auftreten kann. Es reagiert dann als Oxy-Anthron. Nimmt man, wie folgendes Formelbild zeigt, eine derartige Formel für das Dianthrahydrochinon an, dann ist der Übergang in Helianthron unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser nicht mehr so ganz unerklärlich:



Die Substanz ist gegen Licht ungemein beständig und eine Eisessiglösung kann man lange Zeit direktem Sonnenlichte aussetzen, ohne daß Veränderungen eintreten; bei wochenlanger Belichtung tritt Veränderung ein unter Bildung von Meso-Naphthobianthron, das an seiner Schwerlöslichkeit und an seiner charakteristischen Schwefelsäurereaktion leicht zu erkennen ist.

Wenn das Dianthrahydrochinon unter Wasserabspaltung so leicht in Meso-Benzbianthron übergeht, so muß es auch möglich sein, das auf andere Weise hergestellte Dianthrahydrochinon in Meso-Benzbianthron umzuwandeln. Ein diesbezüglicher Versuch führte tatsächlich auch zum erwarteten Ergebnis.

1 g reines Dianthrachinonyl wurde in konz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser gefällt und das in feiner Form ausgeschiedene Dianthrachinonyl durch Waschen mit Wasser von Schwefelsäure befreit. Ein derartig vorbehandeltes Dianthrachinonyl läßt sich durch Hydrosulfit recht leicht verküpen. Diese Küpe wurde in einem Kolben hergestellt, durch den dauernd Leuchtgas geleitet wurde. Nachdem durch Erwärmen auf dem Wasserbade alles Dianthrachinonyl in Lösung gegangen ist, wurde in die noch heiße Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure eingetropft, wobei die Flüssigkeit bis

zum Sieden erwärmt wurde. Dabei scheidet sich ein zunächst gelber Niederschlag aus, der sich beim Kochen zusammenballt. Nach dem Erkalten wird filtriert und der getrocknete Niederschlag aus Toluol oder Xylol umkrystallisiert. Es wurde auf diese Weise reines Helianthron erhalten, das durch seine Farbe, seine charakteristische Krystallform und seine grüne Schwefelsäurereaktion leicht als solches erkannt werden kann.

In einem zweiten Versuch konnte gezeigt werden, daß das zunächst angewendete Sieden beim Ansäuern der Küpe gar nicht einmal nötig ist. Auch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade beim Ansäuern bewirkt schon Wasserabspaltung und Bildung von Helianthron. Bisher gelang es überhaupt nicht, das Dianthrahydrochinon in reiner Form zu gewinnen.

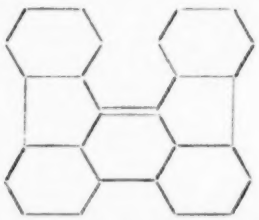
Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der landwirtschaftl. Fachabt. der Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd

Notiz über das Rubicen

Von **Alfred Eckert**

(Eingegangen am 29. Januar 1929)

Schon vor langer Zeit wurde die Beobachtung gemacht[1], daß bei der Darstellung von Fluorenon aus Diphensäure durch Destillation mit Kalk in sehr kleiner Ausbeute ein intensiv gefärbter Stoff entsteht, der lange Zeit für ein isomeres Fluorenon[2] gehalten wurde, von dem jedoch Pummerer[3] zeigen konnte, daß er ein Kohlenwasserstoff ist. Pummerer nannte diesen Stoff Rubicen und legte ihm mit allem Vorbehalt folgende Konstitutionsformel zu:



In letzter Zeit hat Schlenk[4] gezeigt, daß diese Konstitution des Rubicens nicht zutrifft und daß das Rubicen ein Anthracenderivat ist. Schlenk konnte diese Ansicht durch Synthese des Rubicens bestätigen. Im Hinblick auf frühere Arbeiten habe ich geplant, das dem Meso-Naphthobianthron korrespondierende Fluorenderivat darzustellen. Aus diesem Grunde habe ich mich auch mit dem Rubicen beschäftigt. Da diese Versuche nach den Ergebnissen Schlenks nicht zum erhofften Ziele führen können, so sollen sie im folgenden kurz beschrieben werden:

Es wurde versucht, zu dem genannten Ziele vom Di-biphenylenäthen aus zu gelangen. Zunächst sollte die Wasser-

[1]) Ann. Chem. **166**, 373 (1873); ferner **193**, 117 (1878).
[2]) Ber. **29**, 228 (1896). [3]) Ber. **45**, 294 (1912).
[4]) Ber. **61**, 1675 (1928).

stoff-Abspaltung durch Einwirkung des Lichtes studiert und geprüft werden, ob man von dem roten Kohlenwasserstoff aus in ähnlicher Weise zum gewünschten Kohlenwasserstoff kommen würde, wie man vom Bianthron aus durch Belichtung zum Meso-Naphthobianthron gelangt. Allerdings hat schon A. Hantzsch und W. H. Glover[1]) gezeigt, daß das Di-biphenylenäthen autoxydabel ist. Die Lösung dieses Stoffes nimmt im Licht sehr leicht Sauerstoff auf und liefert nach den genannten Autoren Fluorenon. Der Versuch Hantzschs wurde wiederholt, es gelang, außer Fluorenon noch ein anderes Reaktionsprodukt zu fassen. Wenn man eine Eisessiglösung des roten Kohlenwasserstoffs in direktes Sonnenlicht stellt, so bemerkt man schon nach einigen Belichtungstagen, daß die Farbe der ursprünglichen Lösung heller wird. Läßt man etwas von dieser Lösung am Objektträger eindunsten, so kann man unschwer neben den kurzen dicken Stäbchen des roten Kohlenwasserstoffs auch noch baumartig verzweigte Kryställchen eines anderen Stoffes wahrnehmen, die in einer gelben schmierigen Masse eingebettet sind. Es wurde so lange im direkten Sonnenlichte stehen gelassen, bis die roten Krystalle vollständig verschwunden waren. Dann wurde der Eisessig abdestilliert. Nach Abkühlung scheidet sich aus der konz. Lösung allmählich ein schwachgelber Krystallbrei aus, der filtriert und wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Dabei werden die Krystalle rein weiß und der Schmelzpunkt steigt nach und nach bis auf 246° C. Das Aussehen der Krystalle, der Schmelzpunkt und schließlich die Analyse deuten darauf hin, daß die erhaltene Substanz Di-biphenylenäthan ist. Auch ein Mischungsschmelzpunkt mit reinem, nach Gräbe[2]) dargestellten Di-biphenylenäthan bestätigte dieses Resultat.

4,005 mg gaben 13,85 mg CO_2 und 2,02 mg H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{18}$:		Gefunden:
C	94,5	94,3 %
H	5,5	5,6 „

Neben dem Äthan wurde dann noch das Fluorenon bei der Belichtung erhalten, das man am besten so isoliert, daß man die Mutterlauge vom Di-biphenylenäthan mit Wasser ver-

[1]) Ber. **39**, 4156 (1906).
[2]) Ann. Chem. **291**, 6 (1896).

dünnt und das Ganze kräftig mit Wasserdampf destilliert. Das Fluorenon destilliert zwar sehr langsam, aber sehr rein über.

Auch durch Erhitzen mit $AlCl_3$ wurde die Wasserstoff-Abspaltung versucht, doch liefert das Di-biphenylenäthan beim Erhitzen mit $AlCl_3$ nur ein dunkelgefärbtes Reaktionsprodukt, das nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

In ähnlicher Weise wurde versucht, vom Di-biphenylenäthan aus Wasserstoff-Abspaltung zu bewirken. Gegen Belichtung erwies sich dieser Stoff als widerstandsfähig. Desgleichen zeigte sich, daß das Äthan auch mit $AlCl_3$, sogar bei wesentlich erhöhter Temperatur (180° C), nicht reagiert.

Das Rubicen habe ich mir in etwas modifizierter Weise nach Angaben von Dziewòński und Suszka[1]) dargestellt. Es sei bemerkt, daß die Ausbeute sehr viel zu wünschen übrig läßt. Die beste Ausbeute erhält man noch, wenn man die Überhitzung des Fluorens in der Weise vornimmt, wie sie von H. Meyer[2]) bei einer ganzen Anzahl von Substanzen angewendet worden ist. Fluoren wird etwa 30 Stunden lang in der von Meyer beschriebenen Apparatur der Wirkung eines durch elektrische Widerstandsheizung zum Glühen gebrachten Platindrahtes ausgesetzt. Die Isolierung des Rubicens aus dem Reaktionsgemisch erfolgt am besten so, daß man das überhitzte Fluoren einer Destillation unterwirft. Zunächst geht sehr viel unverändertes Fluoren über, bei höherer Temperatur destilliert dann ein rotgefärbtes Harz, das beim Umkrystallisieren aus Xylol rohes Rubicen liefert. Durch weiteres Umkrystallisieren aus dem genannten Lösungsmittel erhält man es rein. Auf diese Weise kann man aus 30 g Fluoren rasch etwa 0,2—0,3 g Rubicen erhalten. In den Mutterlaugen des Rubicens bleibt ein zweites Reaktionsprodukt, das auch schon von Dziewònski beschrieben wurde. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig kann es gereinigt werden. Die Ausbeute ist etwa die gleiche wie die des Rubicens. Die Substanz hat den Schmelzpunkt 218° C.

Es sei hier noch bemerkt, daß Rubicen gegen Lichtwirkung beständig ist.

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1923**, 528. [2]) Monatsh. **37**, 681 (1916).

Mitteilungen aus den Chem. Laboratorien der landwirtschaftl. Fachabt. der Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd und des Deutschen Staatsrealgymnasiums in Rumburg

Über Poly-Jod-Anthrachinone

Von **Alfred Eckert** und **Max Klinger**

(Eingegangen am 29. Januar 1929)

Die beiden Mono-Jod-Anthrachinone[1]) sind schon seit längerer Zeit bekannt, hingegen mangelte bisher die Kenntnis höher jodierter Anthrachinone. Uns schien die Untersuchung derartiger Stoffe vor allem aus dem Grunde interessant, um die Reaktionsfähigkeit des Jods in solchen Verbindungen zu studieren.

Häufig findet man die Angabe, daß von den Halogenderivaten die Jodderivate am geeignetsten für Umsetzungen sind. Das Studium einiger von uns neu dargestellter Poly-Jodderivate hat aber diese Meinung nicht zu bestätigen vermocht. Während die Chlorderivate des Anthrachinons bekanntlich sehr leicht mit Anilin, Methylat und dergleichen unter Ersatz des Chlors reagieren, erwiesen sich einige der von uns dargestellten Stoffe als ungeeignet für einen derartigen Austausch.

Zur Darstellung der gewünschten Verbindungen stehen mehrere Wege zur Verfügung. Um zu Poly-Jodderivaten mit festgelegter Stellung der Jodatome zu kommen, schien es am aussichtsreichsten, von jodierten Benzoyl-benzoesäuren auszugehen und diese in bekannter Weise unter Wasserabspaltung in das Anthrachinonderivat zu verwandeln.

Eine Tetra-Jod-benzoyl-benzoesäure hat A. Hofman[2]) aus Tetra-Jod-phthalsäure-anhydrid und Benzol dargestellt. Die genannte Autorin konnte aber diese 1,2,3,4-Tetra-Jod-benzoyl-benzoesäure nicht in das korrespondierende Anthrachinonderivat verwandeln. Wir haben diese Versuche A. Hofmanns trotzdem wieder aufgenommen und nach den verschiedensten

[1]) Ber. **37**, 60 (1904); **40**, 3566 (1907).
[2]) Monatsh. **36**, 822 (1910).

Methoden den Ringschluß zum Anthrachinonderivat versucht. Dabei zeigte sich, daß die Säure mit keinem der verwendeten Reagenzien in einfacher Weise reagiert. Weder Schwefelsäure (gewöhnliche und rauchende) bei 100° C, noch Schmelzen mit Zinkchlorid, noch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd ließ die Kondensation erreichen. Ebenso erfolglos waren die Versuche, den Ringschluß durch Salzsäureabspaltung aus dem Säurechlorid zu erzwingen. Schließlich haben wir aber die Beobachtung gemacht, daß man die Säure doch durch Schwefelsäure zu einem Anthrachinonderivat kondensieren kann. Wie schon die Entdeckerin der Tetra-Jod-benzoyl-benzoesäure festgestellt hat, spaltet die Säure beim Behandeln mit Schwefelsäure bei Temperaturen über 100° C Jod ab. Wenn man nun trotz dieser Jodabspaltung die Säure, gelöst in der etwa 10 fachen Menge Schwefelsäure, recht rasch auf 190—200° C erhitzt, so entweichen Ströme von Joddämpfen, gleichzeitig scheiden sich aber schon aus der heißen Schwefelsäure braune Krystalle aus. Nach etwa einstündigem Erwärmen nimmt die Menge dieser Krystalle nicht mehr zu und gleichzeitig ist die Jodabspaltung beendet. Aus diesem Reaktionsprodukt haben wir ein Tetra-Jod-Anthrachinon in reiner Form isoliert. Da der Ringschluß aber kein glatter ist, wie aus der Jodabspaltung zu ersehen ist, so ist es fraglich, ob das gefundene Tetra-Jod-Anthrachinon als das 1,2,3,4-Tetra-Jod-Anthrachinon anzusprechen ist.

Wir haben bei unseren Versuchen auch noch eine andere Methode gefunden [vgl. analoge Fälle von Scholl[1])], um die Tetra-Jod-benzoyl-benzoesäure in ein Anthrachinonderivat überzuführen. Allerdings kann gleich vorweg gesagt werden, daß der eben erwähnte Weg den Ringschluß auch nicht in glatter Weise ermöglicht.

Wenn man die Säure, gemischt mit der 10 fachen Menge trockenem Aluminiumchlorid bei hoher Temperatur verbäckt, so tritt wiederum bei etwa 150° C Jodabspaltung ein, und aus dem Reaktionsprodukt konnten wir in geringer Menge ein Di-Jod-Anthrachinon isolieren, über dessen Konstitution keine näheren Angaben gemacht werden können.

---

[1]) Ber. 44, 1086 (1911).

Eine andere Methode zur Gewinnung von Poly-Jod-Anthrachinonen war die der Jodierung des Anthrachinons nach dem Juvaltaschen Verfahren. Arbeitet man nach dieser Methode, so erhält man ein Gemisch von mehreren Poly-Jod-Anthrachinonen. Durch fraktionierte Krystallisation kann man daraus als Hauptprodukt leicht ein Tetra-Jod-Anthrachinon darstellen. In geringer Menge entsteht bei diesem Jodierungsverfahren noch ein Tri- und Penta-Jod-Anthrachinon, sowie kleine Mengen eines nicht näher untersuchten Poly-Jod-Anthrachinons. Bemerkenswert ist, daß mit Jod eine ähnliche Aufspaltung des Anthrachinonkomplexes, wie sie von Eckert und Steinert[1]) mit Chlor und Brom erreicht worden ist, nicht stattfindet.

Um die dargestellten Verbindungen zu analysieren, haben wir als beste Methode die von Piria-Schiff modifizierte Kalkmethode befunden. Man arbeitet, wie schon in der Literatur beschrieben, am besten mit reiner Soda. Bei der Durchführung der Analyse erwies es sich als zweckmäßig, die Soda statt mit Salpetersäure mit Schwefelsäure zu neutralisieren. Arbeitet man wie in den diesbezüglichen Vorschriften angegeben wird, mit Salpetersäure, so ist es uns nie gelungen, stimmende Analysenresultate zu erhalten, weil wir es nicht vermeiden konnten, daß sich beim Neutralisationsprozeß freies Jod ausscheidet. Ist aber eine solche Ausscheidung einmal erfolgt, so ist nach unseren Erfahrungen eine stimmende Analyse nicht mehr zu erwarten. Bei Verwendung von Schwefelsäure statt Salpetersäure haben wir eine Ausscheidung von freiem Jod nie beobachten können, obwohl wir beim Ansäuern mit Schwefelsäure viel rascher den Zusatz der Säure durchführen konnten, als dies bei der Anwendung von Salpetersäure möglich ist.

Versuche

Die Darstellung der Tetra-Jod-benzoyl-benzoesäure erfolgt nach den Angaben von A. Hofmann. Als Krystallisationsmittel für die Säure ist Chlorbenzol zu empfehlen. Die Säure ist darin ziemlich schwierig löslich und krystallisiert daraus in derben, kompakten Krystallen von gelber Farbe. Eigenschaften und Schmelzpunkt wurden in Übereinstimmung

[1]) Monatsh. **36**, 175, 269 (1915).

mit A. Hofmann gefunden. Erhitzt man die Tetra-Jod-benzoyl-benzoesäure mit Schwefelsäure, so tritt Jodabspaltung ein. Dabei ist es gleichgültig, ob man mit gewöhnlicher konz. Schwefelsäure oder mit 20 prozent. Oleum arbeitet. Erwärmt man über 100° C, so beginnt die Jodabspaltung. Arbeitet man bei tieferer Temperatur (auf dem Wasserbade), so wird die Säure durch 20 prozent. Oleum zwar auch verändert. Das Reaktionsprodukt ist aber kein Anthrachinonderivat. Man erhält Anthrachinonderivate, wenn man die Säure gelöst in der 10 fachen Menge konz. Schwefelsäure sehr rasch, unbekümmert um entweichendes Jod, auf 190—200° C erhitzt. Dabei entweichen Ströme von Jod; gleichzeitig scheidet sich aber schon aus der heißen Schwefelsäure eine braune Krystallmasse aus. Nach etwa einstündigem Erwärmen hört die Abspaltung von Jod auf. Dann läßt man erkalten und verdünnt mit Wasser. Man filtriert und wäscht wiederholt mit heißem Wasser, solange noch ein mit roter Farbe in heißem Wasser lösliches Produkt entfernt werden kann. Der wasserunlösliche Rückstand wird mit verdünnter Lauge ausgekocht; die Lauge färbt sich dann blauviolett, während die Hauptmenge der Krystalle ungelöst zurückbleibt. Auch dieses wird so lange fortgesetzt, bis sich die Lauge nicht mehr färbt. Man erhält auf diese Weise 0,4 g Krystalle aus 1 g Säure. Diese Krystalle erwiesen sich als ein jodiertes Anthrachinon. Zum Umkrystallisieren eignet sich wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz Nitrobenzol schlecht. Schließlich haben wir ein viel geeigneteres Krystallisationsmittel im Benzylbenzoat gefunden. In dem siedenden Ester lösen sich die Krystalle relativ leicht auf. Ein dunkler unlöslicher Rückstand kann durch Filtrieren entfernt werden. Beim Erkalten der Benzoylbenzoatlösung erhält man gelbe Krystalle, die nochmals aus Benzylbenzoat umkrystallisiert wurden. Man erhält so 0,2 g reine gelbe Krystalle. Die Substanz ist unlöslich in allen niedrigsiedenden Lösungsmitteln. Schwer löslich in Nitrobenzol und Benzylalkohol. Als Krystallisationsmittel kommt praktisch nur Benzoylbenzoat in Betracht. Aus dem letzteren Lösungsmittel erhält man kleine gelbe Krystalle. Einen Schmelzpunkt besitzt die Substanz nicht. Sie färbt sich beim Erhitzen dunkel und bei etwa 476° C tritt Zersetzung ein.

0,1142 g gaben 0,1499 g AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_4O_2J_4$:		Gefunden:
J	71,33 %	70,95 %

Nach der Analyse erweist sich die Substanz als Tetra-Jod-Anthrachinon. Ob diese Substanz das 1,2,3,4-Tetra-Jod-Anthrachinon darstellt, erscheint zweifelhaft. Es ist an die Möglichkeit einer Wanderung der Jodatome bei der hohen Temperatur der Bildung durchaus zu denken.

Wie schon erwähnt, kann man auch durch Backen der Säure mit Aluminiumchlorid zu einem Jod-Anthrachinon gelangen:

1 g feinst gepulverte Säure wird mit 5 g feinst gepulvertem sublimierten Aluminiumchlorid innig gemischt, in einem mit einem Calciumchloridrohr verschlossenen Kolben im Ölbad bis auf 150° C erwärmt. Man geht nach und nach mit der Temperatur bis auf 175° C. Dabei entweichen Jod und HCl-Dämpfe. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten zur Entfernung der Aluminiumverbindungen mit Salzsäure ausgekocht. Durch Auskochen mit Sodalösung wird das Produkt heller, während die Sodalösung eine mit Salzsäure dunkelbraun ausfallende Substanz herauslöst. Der sodaunlösliche Rückstand bildet nach dem Trocknen eine braune krümlige Masse, aus der man mit Krystallisationsmitteln keine reine, krystallinische Substanz erhalten kann. Unterwirft man jedoch diesen Rückstand der Sublimation, so resultieren unter geringer Zersetzung und schwacher Jodentwicklung glänzende gelbe Nadeln, die sich beim Erwärmen mit Zinkstaub und Lauge als ein Anthrachinonderivat erweisen. Jedoch ist die Ausbeute an diesen Derivaten sehr gering. Man erhält aus 10 g Säure etwa 0,3 g des aus Chlorbenzol umkrystallisierten Produktes. Die sublimierten Krystalle werden am besten aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Man erhält so gelbe lange Nadeln, die bei 290—292° C schmelzen.

0,1040 g gaben 0,1055 g AgJ.

$C_{14}H_6O_2J_2$:	Berechnet für Di-Jod-Anthrachinon:	Gefunden:
J	55,20 %	53,39 %

Wie die Analyse zeigt, ist das Produkt als Di-Jod-Anthrachinon anzusprechen. Über die Konstitution kann keine Aussage gemacht werden.

Jodierung nach dem Juvaltaschen Verfahren

In einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler werden 5 g gut getrocknetes Anthrachinon in 50 ccm Oleum mit etwa 70% Anhydridgehalt aufgelöst. Dann werden 20 g feinst gepulvertes Jod in kleinen Portionen zugesetzt und der Kolben im Ölbad erwärmt. Bei etwa 140° C beginnt die Reaktion. Als günstigste Reaktionstemperatur wurde 180° C festgestellt. Nach etwa 8stündigem Erwärmen ist die Reaktion beendet. Man gießt den Kolbeninhalt auf Eisstücke. Für gewöhnlich erhält man ein pulverig dunkelbraunes Reaktionsprodukt; manchmal jedoch, ohne daß der Grund erkennbar war, fast schwarze klumpige Massen. Es ist dies ein Zeichen dafür, daß der Jodierungsprozeß nicht bis zu Ende verlaufen war. Zur Entfernung des dem Reaktionsprodukt noch anhaftenden Jodes wird das Rohprodukt wiederholt mit wäßriger verdünnter schwefliger Säure oder mit Na-Thiosulfatlösung gewaschen.

Zur Trennung der in diesem Rohprodukt vorhandenen Substanzen wurde folgendermaßen verfahren: Um leicht lösliche Anteile zu entfernen, wird wiederholt mit Eisessig ausgekocht. In heißem Eisessig löst sich eine beträchtliche Menge des Rohproduktes auf. Aus der Eisessiglösung kann man durch Abdestillieren des Eisessigs und Fällen der konz. Lösung mit Wasser die im Eisessig gelösten Anteile erhalten. Man extrahiert die so vom Eisessig befreite Fraktion wiederholt mit Sodalösung und endlich mit Lauge. Dabei erhält man ganz geringe, in Lauge mit blauvioletter Farbe lösliche, Jod enthaltende Substanzen. Zur weiteren Reinigung reichte diese geringe Substanzmenge nicht aus. Der alkaliunlösliche Rückstand wurde wiederholt aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Die ausgeschiedenen wolligen, gelben Krystallnadeln wurden sublimiert und nochmals aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Dabei erhält man verfilzte, gelbe Krystallnadeln, die bei 277° C schmelzen.

0,1164 g gaben 0,1309 g AgJ.

$C_{14}H_5O_2J_3$:	Berechnet für Tri-Jod-Anthrachinon:	Gefunden:
J	65,00%	64,97%

Der Analyse nach ist diese Substanz ein Tri-Jod-Anthrachinon.

Bei normalem Verlaufe der Jodierung entsteht dieses Tri-Jod-Anthrachinon nur in ganz geringer Menge. Wenn man aber eine abnormal verlaufene Charge aufarbeitet, erhält man

das beschriebene Tri-Jod-Anthrachinon in bedeutend größerer Menge. Über die Konstitution dieser Verbindung kann keine Aussage gemacht werden.

Der Rückstand der Eisessigauskochungen wird wiederholt mit zur Lösung unzureichenden Menge Nitrobenzol ausgekocht und rasch abfiltriert. Durch ein solches Verfahren bleibt die Hauptmenge des Rückstandes ungelöst und die in Lösung gegangene Menge Substanz scheidet sich beim Erkalten des Nitrobenzols in braungelben Krystallen ab. Dieses Jod-Anthrachinon ist ziemlich schwierig in reiner Form darzustellen. Die Reinigung gelingt nur durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Nitrobenzol. Man erhält so braungefärbte Nadeln, die sich beim Versuch, sie zu schmelzen, bei 368° C zersetzten.

0,1460 g gaben 0,2049 g AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_3O_2J_5$:		Gefunden:
J	75,76 %	75,86 %

Aus der Analyse geht hervor, daß es sich um ein Penta-Jod-Anthrachinon handelt.

Die Hauptmenge der bei der Reaktion entstandenen Jod-Anthrachinone bleibt bei der eben geschilderten Verarbeitung im Rückstand. Man kann diesen Rückstand eventuell aus Nitrobenzol oder Benzylalkohol umkrystallisieren. Nach einigen Krystallisationen erhält man die Substanz rein, in Form von kleinen gelben Nadeln, die auch in den genannten hochsiedenden Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Auch durch Sublimation kann man die Substanz reinigen. Besonders zur Befreiung von etwas Penta-Jod-Anthrachinon eignet sich diese Methode gut, da dieses bei der Sublimation zerstört wird. Die Subtanz ist bei 500° noch nicht geschmolzen.

0,1310 g gaben 0,1736 g AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_4O_2J_4$:		Gefunden:
J	71,33 %	71,64 %

Der Analyse zufolge ist die beschriebene Substanz ein Tetra-Jod-Anthrachinon.

Da wir von dieser Substanz eine etwas größere Menge zur Verfügung hatten, wurden einige Versuche unternommen, um über die Stellung der J-Atome im Molekül Aufschluß zu erhalten. Bei allen Versuchen erwies sich das Tetra-Jod-Anthrachinon als ungemein beständig. Es gelang uns keine

Nitrierung der Substanz. Beim Behandeln mit Borsäure und Schwefelsäure[1]) spaltet die Substanz Jod ab. Man muß jedoch viele Stunden erhitzen (auf etwa 200° C), um sämtlich abspaltbares Jod zu entfernen. Dabei tritt aber gleichzeitig eine Sulfurierung ein, so daß das Reaktionsprodukt wasserlöslich geworden ist. Kochen mit Anilin führt nicht zum Ersatz der Jodatome durch die C_6H_5–NH-Gruppe.

Ein Ersatz der J-Atome durch die CH_3O-Gruppe wurde auch versucht. Durch Kochen mit Kalium–Methylatlösung gelang zwar nach etwa 200stündigem Sieden aus dem Tetra-Jod-Anthrachinon eine jodfreie Substanz zu gewinnen, die aber nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Auch der Versuch, das Kaliummethylat durch Kaliumphenolat zu ersetzen, führte nicht zum erhofften Resultat.

Der Versuch, durch Schmelzen mit Kaliumacetat–Eisessig[2]) die J-Atome durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, führte nicht zum Ziele; als Reaktionsprodukt konnte nur reines Anthrachinon isoliert werden. Durch Einwirkung von Ammoniak–Zinkstaub erhält man ein jodfreies Produkt, aus dem sich kein reines Anthracen isolieren ließ.

Wenn es erlaubt ist, aus den dargelegten Reaktionen einen Rückschluß auf die Konstitution zu ziehen, so kann gesagt werden, daß das beschriebene Jod-Anthrachinon mit allem Vorbehalt als 1,4,5,8-Tetra-Jod-Anthrachinon angesprochen werden kann.

Außer den beschriebenen, rein dargestellten Jod-Anthrachinonen erhält man noch kleine Mengen anderer jodierter Anthrachinone, deren Reindarstellung wegen der zu geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen nicht gelungen ist. Namentlich fiel uns beim Umkrystallisieren des Tetra-Jod-Anthrachinons ein Stoff auf, der noch viel schwerer löslich ist als das Tetra-Jod-Anthrachinon, und den wir nur aus Benzylbenzoat umzukrystallisieren vermochten. Diesen Stoff haben wir aber nicht rein in der Hand gehabt. Auch in den Mutterlaugen des Penta-Jod-Anthrachinons haben wir Andeutungen auf weitere entstandene Jod-Anthrachinone gefunden, die aber ebenfalls nur in kleiner Menge vorhanden waren.

---

[1]) D.R.P. 203083. [2]) Dies. Journ. [2] 103, 106 (1921).